

PCTWORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION
International Bureau

INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification ⁶ : C08F 8/26	A1	(11) International Publication Number: WO 99/54365 (43) International Publication Date: 28 October 1999 (28.10.99)
(21) International Application Number: PCT/US99/08191 (22) International Filing Date: 14 April 1999 (14.04.99) (30) Priority Data: 09/063,472 20 April 1998 (20.04.98) US (71) Applicant: PPG INDUSTRIES OHIO, INC. [US/US]; 3800 West 143rd Street, Cleveland, OH 44411 (US). (72) Inventors: McCOLLUM, Gregory, J.; 5130 Bronwyn Court, Gibsonia, PA 15044 (US). O'DWYER, James, B.; 111 Spring Valley Road, Valencia, PA 16059 (US). COCA, Simion; Apartment 28, 4 Bayard Road, Pittsburgh, PA 15213 (US). (74) Agents: UHL, William, J.; PPG Industries, Inc., One PPG Place, Pittsburgh, PA 15272 (US) et al.		(81) Designated States: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Published <i>With international search report.</i>
(54) Title: REMOVAL OF HALOGENS FROM POLYMERIZATION PRODUCT AND THE REDUCED HALOGEN POLYMER AND METHOD (57) Abstract A controlled free radical polymer of the living variety from atom transfer radical polymerization (ATRP) with a reduced halogen content and method are provided. The ATRP polymer is prepared from ATRP reactable monomers in the presence of one or more transition metals and stabilizing ligands and initiators. The resulting ATRP polymer is further reacted with a limited polymerizable double bond containing compound (LPDB compound). The LPDB compound allows for an addition reaction with the ATRP polymer at the halogen containing terminal portion of the polymer along with the elimination of the halogen from the ATRP polymer.		

FOR THE PURPOSES OF INFORMATION ONLY

Codes used to identify States party to the PCT on the front pages of pamphlets publishing international applications under the PCT.

AL	Albania	ES	Spain	LS	Lesotho	SI	Slovenia
AM	Armenia	FI	Finland	LT	Lithuania	SK	Slovakia
AT	Austria	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Senegal
AU	Australia	GA	Gabon	LV	Latvia	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaijan	GB	United Kingdom	MC	Monaco	TD	Chad
BA	Bosnia and Herzegovina	GE	Georgia	MD	Republic of Moldova	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tajikistan
BE	Belgium	GN	Guinea	MK	The former Yugoslav Republic of Macedonia	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Greece			TR	Turkey
BG	Bulgaria	HU	Hungary	ML	Mali	TT	Trinidad and Tobago
BJ	Benin	IE	Ireland	MN	Mongolia	UA	Ukraine
BR	Brazil	IL	Israel	MR	Mauritania	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Iceland	MW	Malawi	US	United States of America
CA	Canada	IT	Italy	MX	Mexico	UZ	Uzbekistan
CF	Central African Republic	JP	Japan	NE	Niger	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NL	Netherlands	YU	Yugoslavia
CH	Switzerland	KG	Kyrgyzstan	NO	Norway	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Democratic People's Republic of Korea	NZ	New Zealand		
CM	Cameroon			PL	Poland		
CN	China	KR	Republic of Korea	PT	Portugal		
CU	Cuba	KZ	Kazakhstan	RO	Romania		
CZ	Czech Republic	LC	Saint Lucia	RU	Russian Federation		
DE	Germany	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Denmark	LK	Sri Lanka	SE	Sweden		
EE	Estonia	LR	Liberia	SG	Singapore		

REMOVAL OF HALOGENS FROM POLYMERIZATION PRODUCT AND THE REDUCED HALOGEN POLYMER AND METHOD

5

The present invention is directed to a process for removing halogens from the ends or terminal locations of polymers and the resulting reduced halogen-containing polymers. The halogen-containing polymers are typically produced from living polymerization processes utilizing halogen-containing compounds.

10

"Living polymerization" refers to a polymerization where there is essentially no chain transfer and essentially no chain termination reactions, and usually includes types of polymerizations such as: anionic, cationic, and covalent. These living polymerizations involve limited, if any, reaction of the chain ends with each other so that monomers add to the growing polymer chain one at a time. To varying

15 degrees these polymerizations produce polymers with structured architecture and with very narrow molecular weight distribution. Types of polymer architecture that are possible from one or more of these polymerizations, although possibly not from each, include: graft; comb-shaped; multiple-legged, like star-shaped; ladder-shaped; cyclic and blocked copolymers like AB and ABA structures. In these

20 polymerizations the active ends of the growing polymer chain may terminate in reactions with impurities or intentionally added terminating groups. For instance, several such polymerization processes for producing living polymers have halogen materials as part of the initiator, a reactant, ligand, and/or metal catalyst used in the polymerization that may become part of the terminating group of the polymer.

25

A recent polymerization system utilizing a free radical or group transfer approach also results in polymers of controlled architecture and narrow molecular weight distributions and can be considered living polymerization. Such polymerizations are disclosed in the following World Patent Publications of PCT applications WO96/30421, WO97/1824 and WO98/01480. These applications

30 disclose the controlled free radical production of polymers based on an atom transfer process based on a redox reaction with a transition metal compound. This process involves polymerizing one or more radically polymerizable monomers in the

- 2 -

presence of an initiating system which has an initiator with a radically transferable atom or group, a transition metal compound which participates in a reversible redox cycle, for example with the initiator, and a ligand. The ligand can have any nitrogen, oxygen, phosphorous, sulfur-containing compound, or any carbon-
5 containing compound which can coordinate with the transition metal. Organic halides can function as halogen atom transfer precursors or initiators in the process as well as transition metal complexes as halogen atom transfer promoters. So halogen-containing polymers result from the atom or group transfer polymerization process where a halogen-containing compound generally reacts with ethylenically
10 unsaturated monomers in a living polymerization manner. This atom or group transfer polymerization process has been referred to as Atom Transfer Radical Polymerization (hereinafter referred to as "ATRP").

Some of the advantages of low polydispersity index and tailor-made arrangement of polymer architecture or structure or topology for living
15 polymerizations may not be fully utilized in some applications because of the presence of halogens. The polymers having halogens as a result of the polymerization process and chemical formulations or compositions with such polymers can lead to corrosion of handling equipment or difficulty in disposal of waste streams with such polymers. For instance, where the polymers are used in
20 formulations or compositions handled by metallic devices, such as pumps, tubing, containers, or spraying apparatus, the halogens would cause a corrosion problem with such devices. This is more of a problem with the lower molecular weight polymers since the concentration of the halogen is higher for the lower molecular weight polymers compared to the higher molecular weight polymers. For sprayable
25 compositions such as those with polymers in the lower molecular weight range of less than 100,000, weight average molecular weight ("Mw"), and with appropriate viscosities, the presence of the halogen-containing living polymers would result in corrosion problems with the spraying equipment. Also for adhesives containing

- 3 -

these halogen-containing living polymers, the durability of the adhesive bond to metals would be an issue. Additionally, where the polymers are used as lubricants or lubricant modifying compositions, the use may be impeded by such corrosion concerns. Also cleanup by combustion of the used lubricants having some halogen
5 concentration may generate acid of hydrohalogen compounds like hydrochloric acid.

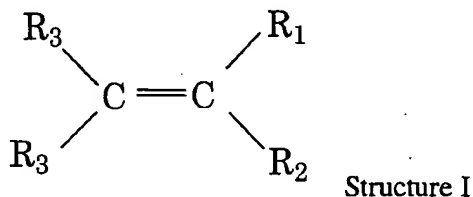
One method of reducing the chlorine content of various organochlorine compounds is disclosed in U.S. Patent 5,708,097. An organo compound such as chlorine containing mixtures of polyalkene-substituted succinic anhydride and chlorine which maybe free and/or bonded chlorine such as polyalkenylchloride,
10 chlorinated polyalkenylsuccinic anhydride, chlorinated succinic anhydride polyalkenylsuccinic anhydride is contacted with a source of iodine or bromine for a sufficient time to reduce the chlorine content. The resultant mixture is contacted with a polyamine. Such a process involves a two-step reaction process, wherein the introduction of other halogens such as bromine or iodine which, if not removed,
15 would still leave halogen compounds present.

It is an object of the present invention to reduce the halogen content of living polymers, like those from ATRP, produced with halogen-containing components that result in the incorporation of the halogen into the polymer in a facile process resulting in polymeric materials with non-halogen containing end groups. A further
20 object of the present invention is to produce polymers with reduced halogen content from living polymerization processes, like ATRP, under mild conditions while minimizing the production of any additional waste streams. The use of such polymers with reduced halogen content lessens any corrosivity to handling equipment for the polymer and for formulations and compositions containing the
25 polymer.

A further object of the invention is to produce polymers with reduced halogen contents to avoid production of hydrogen halogen compounds like hydrogen chloride gas in combustion gases during incineration of waste polymeric materials.

SUMMARY OF THE INVENTION

The aforementioned objects of the invention are realized as well as other objects gleaned from the following disclosure by the process and composition of the present invention. The present invention involves reacting halogen-containing living-type polymers with one or more compounds having an unsaturated double-bond and not readily polymerizable with itself under ATRP reaction conditions. The halogen-containing polymers are typically produced from polymerization processes such as ATRP polymerization utilizing halogen-containing reactants, initiators and/or catalysts. The halogen-containing polymer reacts with the limited polymerizable double-bond containing compound through addition at the double-bond and the resulting reaction product or intermediate allows for an elimination reaction of the halogen from the polymer. Suitable limited polymerizable double-bond containing compounds include organo-substituted ethylenic or olefinic unsaturated compounds such as those having the structure:



In this structure R_1 and R_2 can be the same or different organic groups such as: alkyl groups having a number of carbon atoms from 1 to 4; aryl groups; alkoxy groups; ester groups; alkyl sulfur groups, acyloxy groups, nitrogen-containing alkyl groups where at least one of the R_1 and R_2 groups is an organo group while the other can be an organo group or hydrogen. For instance when one of R_1 or R_2 is an alkyl group, the other can be an alkyl, aryl, acyloxy, alkoxy, arenes, sulfur-containing alkyl group, or nitrogen-containing alkyl and/or nitrogen-containing aryl groups. The R_3 groups can be the same or different groups selected from hydrogen or lower alkyl selected such that the addition reaction of the halogen-containing

- 5 -

polymer to the double-bond is not prevented. Also an R_3 group can be joined to the R_1 and/or the R_2 groups to form a cyclic compound. Generally, the reaction conditions for the addition reaction of the limited polymerizable double-bond containing compound with the halogen containing polymer involves the presence of
5 catalyst for ATRP-type polymerization to effect the reaction, and the maintenance of the temperature and time sufficient to cause the desired reaction to occur. Alternatively, the addition and elimination reactions can be conducted at different temperatures; for instance, the addition at a low temperature and the elimination by gentle heating of the addition product.

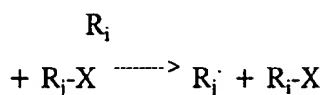
10 The controlled free radical polymerized living polymer that contains halogen can be in the form of a solution or liquid which is already in contact with the catalyst and/or initiator from the ATRP polymerization process. To such a system the addition of the limited polymerizable double-bond compound along with the maintenance of ATRP reaction conditions produces the non-halogen containing
15 polymer. Alternatively, the living polymer containing the halogen can be one that has been isolated from the polymerization materials or system. To this type of system, the limited polymerizable double bond containing compound along with other reaction materials like those found in the aforementioned ATRP system are added. In this latter reaction an initiator need not be added, but, of course, the
20 initiator could still be added. Any solvent that does not interfere with the polymerization process can be used.

A suitable halogen containing living polymer is that where the term "living" or "controlled" refers to polymerization where chain breaking reactions such as transfer and termination are minimized or preferably substantially absent. Such
25 polymerization enables control of various parameters of macromolecular structure such as molecular weight, molecular weight distribution and terminal functionalities. It also allows the preparation of various copolymers, such as one or more of block, graft, multi-legged, and star copolymers. Such polymerizations can be considered

- 6 -

as based on a univalent atom (typically a halogen) that is transferred from a neutral molecule to a radical to form a new bond and a new radical in accordance with Scheme 1 below:

5 Scheme 1:



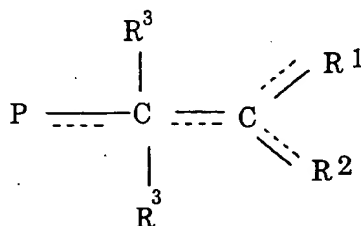
X = is halogen like chlorine, bromine, or iodine, and the like.

For these reactions it has been indicated that a catalytic amount of transition
 10 metal compound can act as a type of carrier of the halogen atom in a redox process. Initially, the transition metal species, M_t^n , abstracts halogen atom X from the organic halide, R_j-X , to form the oxidized species, such as $M_t^{n+1}X$, and the carbon-centered radical such as $R_j\cdot$. In the subsequent step, the radical, $R_j\cdot$, can react with alkene, monomer ("M"), with the formation of the intermediate radical species, $R_j-M\cdot$.
 15 $M\cdot$. The reaction between $M_t^{n+1}X$ and $R_j-M\cdot$ results in the target product, R_j-M-X , and regenerates the reduced transition metal species, M_t^n , which further reacts with R-X and promotes a new redox process. A suitable process for such polymerization is that referred to as atom (or group) transfer radical polymerization or "ATRP".
 The description of the ATRP process for ATRP conditions comprises: polymerizing
 20 one or more radically polymerizable monomers in the presence of an initiator having a radically transferable atom or group, a transition metal compound and a ligand to form a polymer or copolymer, hereinafter "(co)polymer", where direct (i.e., covalent) bonds between the transition metal and growing polymer radicals are limited or minimized and preferably not formed. The resulting polymer may or may
 25 not be isolated. The organic halide R_j-M_t-X resulting from atom transfer radical addition reaction is sufficiently reactive towards the transition metal M_t^n , and the alkene monomer is in excess so that a number or sequence of atom transfer radical additions (i.e., a possible "living"/controlled radical polymerization) occurs.

- 7 -

With the addition and elimination reaction resulting from the limited polymerizable double-bond compound, the polymer has a non-halogen end group or terminal groups as depicted in Structure II below:

Structure II



In Structure II "P" indicates the polymer chain portion of an ATRP halogen-containing (co)polymer without the group of the ATRP that contains the halogen. The latter group is that derived from the last "living" monomer to add to the (co)polymer. Also in Structure II, the R_3 , C, R_1 and R_2 - portion of the polymer is one of the one or more non-halogen end or terminal groups of the polymer of the present invention. In Structure II, R_1 , R_2 , and R_3 , can be groups as discussed for Structure I above. In Structure II the dotted lines accompanying the bonds indicate that any one of those bonds can be a double bond or an unsaturated bond, and where one of the dashed lines becomes the double bond, the other dashed lines essentially revert to the single bonds. In the event that the non-halogenated end group of the polymer can tautomerize, for example, from an enol group to a ketone group, these structures are also meant to be included in Structure II.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

Suitable living or controlled free radically produced polymers can be obtained from the ATRP process as described in the World Patent Publications of

- 8 -

PCT applications WO96/30421, WO97/01824, and WO98/01480, all of which are hereby incorporated in their entirety by reference.

In the aforelisted PCT publications, such ATRP polymerization involves the initiating systems based on the reversible formation of growing radicals in a redox
5 reaction between various transition metal compounds and an initiator, nonlimiting examples of which are: alkyl halides, aralkyl halides or haloalkyl esters. For instance, 1-phenylethyl chloride (1-PECl) can be the initiator where CuCl is the catalyst and bipyridine (Bpy) is a stabilizing ligand in producing a "living" radical bulk polymerization of styrene at 130°C. A narrow molecular weight distribution
10 (e.g., $M_w/M_n < 1.5$) is reported where the predicted number average molecular weight ("Mn") is up to $M_n \times 10^5$. In such polymerizations note has been made of achieving a rapid exchange between growing radicals present at low stationary concentrations (in the range of from 10^{-9} mol/L to 10^{-6} mol/L, preferably 10^{-8} mol/L to 10^{-6} mol/L) and dormant chains present at higher concentrations (typically in the
15 range 10^{-4} mol/L to 1 mol/L, preferably 10^{-2} mol/L to 10^{-1} mol/L). It is possible in the ATRP process to achieve such concentration ranges by matching the concentrations and/or types of initiator/catalyst/ligand system and monomer(s). As in the above-referenced patent documents for the ATRP polymerization, the following terms have the indicated meaning.

20 The terms "Alkyl", "alkenyl" and "alkynyl" refer to straight-chain or branched groups (except for C^1 and C^2 groups).

The term "Aryl" refers to phenyl, naphthyl, phenanthryl, phenalenyl, anthracenyl, triphenylenyl, fluoranthenyl, pyrenyl, pentacenyl, chrysenyl, naphthacenyl, hexaphenyl, picenyl and perylenyl (preferably phenyl and naphthyl),
25 in which each hydrogen atom may be replaced with alkyl of from 1 to 20 carbon atoms (preferably from 1 to 6 carbon atoms and more preferably methyl), alkyl of from 1 to 20 carbon atoms (preferably from 1 to 6 carbon atoms and more preferably methyl) in which each of the hydrogen atoms is independently replaced

- 9 -

by a halide (preferably a fluoride or a chloride), alkenyl of from 2 to 20 carbon atoms, alkynyl of from 1 to 20 carbon atoms, alkoxy of from 1 to 6 carbon atoms, alkylthio of from 1 to 6 carbon atoms, C₃-C₈ cycloalkyl, phenyl, halogen, NH₂, C₁-C₆-alkylamino, C₁-C₆-dialkylamino, and phenyl which may be substituted with from 1 to 5 halogen atoms and/or C₁-C₄ alkyl groups. (This definition of "aryl" also applies to the aryl groups in "aryloxy" and "aralkyl"). Thus, phenyl may be substituted from 1 to 5 times and naphthyl may be substituted from 1 to 7 times (preferably, any aryl group, if substituted, is substituted from 1 to 3 times) with one of the above substituents. More preferably, "aryl" refers to phenyl, naphthyl, phenyl substituted from 1 to 5 times with fluorine or chlorine, and phenyl substituted from 1 to 3 times with a substituent selected from the group consisting of alkyl of from 1 to 6 carbon atoms, alkoxy of from 1 to 4 carbon atoms and phenyl. Most preferably, "aryl" refers to phenyl, tolyl and methoxyphenyl.

The term "heterocyclyl" refers to such compounds as: pyridyl, furyl, pyrrolyl, thienyl, imidazolyl, pyrazolyl, pyrazinyl, pyrimidinyl, pyridazinyl, pyranlyl, indolyl, isoindolyl, indazolyl, benzofuryl, isobenzofuryl, benzothienyl, isobenzothienyl, chromenyl, xanthenyl, purinyl, pteridinyl, quinolyl, isoquinolyl, phthalazinyl, quinazolinyl, quinoxalinyl, naphthyridinyl, phenoxathiinyl, carbazolyl, cinnolinyl, phenanthridinyl, acridinyl, 1,10-phenanthrolinyl, phenazinyl, phenoxazinyl, phenothiazinyl, oxazolyl, thiazolyl, isoxazolyl, isothiazolyl, and hydrogenated forms thereof known to those in the art.

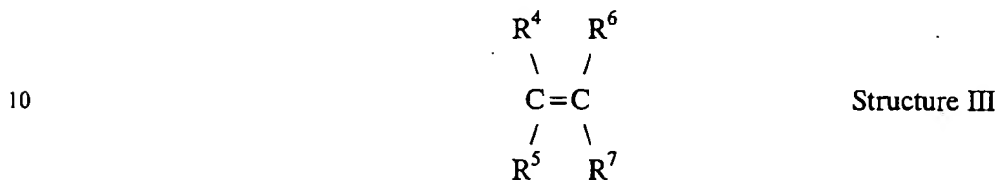
The term "controlled" refers to the ability to produce a product having one or more properties which are reasonably close to their predicted value (presuming a particular initiator efficiency). For example, if one assumes 100% initiator efficiency, the molar ratio of catalyst to monomer leads to a particular predicted molecular weight. The polymerization is said to be "controlled" if the resulting number average molecular weight is reasonably close to the predicted number average molecular

- 10 -

weight, e.g., within an order of magnitude, preferably within a factor of four, more preferably within a factor of three and most preferably within a factor of two.

MONOMERS FOR ATRP

5 As described in the aforelisted PCT publications for ATRP polymerization, any radically polymerizable alkene generally can serve as a (M) monomer with ethylenic unsaturation for polymerization such as those of the formula or structure:



The R^4 and R^5 can be selected independently from the group consisting of: 1) hydrogen, halogen, CN, CF_3 , straight or branched alkyl of from generally 1 to 20 carbon; 2) alpha (α), beta (β)-unsaturated straight or branched alkenyl or alkynyl of 2 to 10 carbon; 3) halogen substituted α,β -unsaturated straight or branched alkenyl of 2 to 6 carbon atoms; 4) C_3 - C_8 cycloalkyl; 5) heterocyclyl; and 6) a group such as $C(=Y)R^8$, $C(=Y)NR^9R^{10}$ and $YC(=Y)R^{11}$, $YC(=Y)R^8$, SOR^8 , SO_2R^8 , OSO_2R^8 , $NR^{11}SO_2R^8$, PR^8_2 , $P(=Y)R^8_2$, YPR^8_2 , $YP(=Y)R^8_2$, $YC(=Y)R^{11}$, $YC(=Y)YR^{11}$, $YS(=Y)^{11}$, $YS(=Y)_2R^{11}$, $YS(=Y)_2YR^{11}$, $P(R^{11})_2$, $P(=Y)(R^{11})_2$, $P(YR^{11})_2$, $P(=Y)(YR^{11})_2$, $P(YR^{11})R^{11}$, $P(=Y)(YR^{11})R^{11}$, NR^{11}_2 which may be quaternized with an additional R^{11} group ($N^+R^{11}_3$), aryl and heterocyclyl. The alkyl group in group (1) above and the alkenyl or alkynyl groups of group (2) above and the cycloalkyl of group (3) above may be substituted with from 1 to $(2n+1)$ halogen atoms where n is the number of carbon atoms of the alkyl group (e.g. $CH_2=CCl-$). In group (6) above Y may be NR^{11} S or O (preferably O); R^8 is alkyl of from 1 to 20 carbon atoms, alkylthio of from 1 to 20 carbon atoms, OR^* (where R^* is H or an alkali metal), alkoxy of from 1 to 20 carbon atoms, aryloxy or heterocycloxy; R^9 and R^{10} are independently hydrogen or alkyl of from 1 to 20 carbon atoms, or R^9 and R^{10} may

- 11 -

be joined together to form an alkylene group of from 2 to 5 carbon atoms, thus forming a 3- to 6-membered ring. Further in (6), R^{11} can be hydrogen, straight or branched C_1 - C_{20} alkyl or aryl groups, which may be joined to form a 3- to 8-membered ring where more than one R^{11} group is covalently bound to the same atom, or aryl, and when R^{11} is directly bonded to S or O, it may be an alkali metal or an ammonium ($N^+R_4^8$) group. Also for group (1) above, a particularly suitable number of carbon atoms for the groups is from 1 to 6 while a more suitable number is from 1 to 4. For the group (2) above, a particularly suitable number of carbon atoms is 2 to 6 and more suitably 2 to 4 carbon atoms. For group (3) above, a particularly suitable halogen is chlorine which is at the α position and a suitable unsaturation is vinyl.

R^6 and R^7 of Structure III may be independently selected from the group consisting of: hydrogen, halogen (preferably chlorine), C_1 - C_6 (preferably C_1) alkyl and $COOR^{**}$, where R^{**} is hydrogen, an alkali metal, or a C_1 - C_6 alkyl group.

Also R_4 and R_6 may be joined to form a group of the formula $(CH_2)_n$, and this group can be substituted with from 1 to $2n$ halogen atoms or C_1 - C_4 alkyl groups or $C(=O)$ -Y- $C(=O)$, where n is from 2 to 6 (preferably 3 or 4) and Y is as defined above. Also in Structure III above, at least one of R^4 , R^5 , R^6 and R^7 is halogen and at least two of R^4 , R^5 , R^6 and R^7 are hydrogen or halogen.

Additionally, any radically polymerizable alkene of Structure III containing a polar group like the nitrile (CN) group can serve as a monomer for polymerization. For instance R_7 of Structure III can be a polar group like the CN group. Nonexclusive illustrative examples of several types of the aforementioned monomers include: 1') (meth)acrylate esters of C_1 - C_{20} alcohols, 2') acrylonitrile, 3') cyanoacrylate esters of C_1 - C_{20} alcohols, 4') didehydromalonate diesters of C_1 - C_6 alcohols, 5') vinyl pyridines, 6') vinyl N- C_1 - C_6 -alkylpyrroles, 7') vinyl oxazoles, 8') vinyl thiazoles, 9') vinyl pyrimidines and vinyl imidazoles, 10') certain types of vinyl ketones, and 11') styrene. For the vinyl ketones of (10') above, the α -carbon

- 12 -

atom of the alkyl group does not have a hydrogen atom. Examples include: vinyl C₁-C₆-alkyl ketones in which both α -hydrogens are replaced with C₁-C₄ alkyl and/or halogen and the like, or a vinyl phenyl ketone in which the phenyl may be substituted with from 1 to 5 substituents that are C₁-C₆-alkyl groups and/or halogen atoms. The styrenes can have a C₁-C₆-alkyl group on the vinyl group, preferably at the α -carbon atom, and from 1 to 5, preferably from 1 to 3, substituents on the phenyl ring selected from the group consisting of C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-alkenyl (preferably vinyl), C₁-C₆-alkynyl (preferably acetylenyl), C₁-C₆-alkoxy, halogen, nitro, carboxy, C₁-C₆-alkoxycarbonyl, hydroxy protected with a C₁-C₆ acyl, cyano and phenyl. As noted in the aforementioned world patent documents, the most suitable monomers are methyl acrylate (MA), methyl methacrylate (MMA), butyl acrylate (BA), 2-ethylhexyl acrylate (EHA), acrylonitrile (AN) and styrene. Also any other monomers disclosed in WO96/30421 and/or WO97/1824 and/or WO98/01480 can be used. The aforementioned monomers result in the (co)polymer with a halogen in the terminal or end portion of the polymer chain since these types of monomers do not readily lose halogen from the formed (co)polymer.

Also monomers can be used with functional groups or with precursor groups of functional groups. For example, the end functionality of the (co)polymers produced by the ATRP process (e.g., Cl, Br, I, ON, CO₂R) can be a precursor group that easily is converted to other functional groups. For example, groups such as Cl, Br and I can be converted to OH or NH₂ by known processes, and CN or CO₂R can be hydrolyzed to form a carboxylic acid by known processes, and a carboxylic acid may be converted by known processes to a carboxylic acid halide. The presence of these functional groups could facilitate chain extension processes as in the formation of long-chain polyamides, polyurethanes and/or polyesters. Also in some cases, as where "X" is Cl, Br and I, the end functionality of the (co)polymers produced by the ATRP process can be reduced by known methods to provide end groups having the same structure as the repeating polymer units.

An initiator system for ATRP has been described as having an initiator, transition metal compound, and ligand as further described below.

INITIATOR FOR ATRP

5 Suitable initiators reported for the ATRP process include those of the formula:



where:

X is selected from the group consisting of Cl, Br, I, OR^{16} , SR^{17} , SeR^{17} ,
 10 $OC(=O)R^{17}$, $OP(=O)R^{17}$, $OP(=O)(OR^{17})_2$, $OP(=O)OR^{17}$, $O-N(R^{17})_2$ and
 $S-C(=S)N(R^{17})_2$. The R^{16} group is an alkyl of from 1 to 20 carbon atoms, in which
 each of the hydrogen atoms may be independently replaced by groups such as
 halide, alkenyl, alkynyl, phenyl or substituted phenyl with 1 to 5 halogen atoms or
 alkyl groups of 1 to 4 carbon atoms, or aralkyl groups. The R^{17} is aryl or a straight
 15 or branched C_1 - C_{20} , preferably C_1 - C_{10} , alkyl group, or where an $N(R^{17})_2$ group is
 present. Also the two R^{17} groups may be joined to form a 5-, 6- or 7-membered
 heterocyclic ring (in accordance with the definition of "heterocycl" above).
 The R^{13} , R^{14} and R^{15} groups are each independently selected from the group
 consisting of: groups like those for R^4 and R^5 of Structure III at (1), and (4), above
 20 (other than the CF_3), and $C(=Y)R^8$, $C(=Y)NR^9R^{10}$ of (6) above, $COCl$, OH ,
 although where most suitably only one of R^{13} , R^{14} and R^{15} is OH , C_2 - C_{20} alkenyl or
 alkynyl, where more suitably C_2 - C_6 alkenyl or alkynyl, and even more suitably
 vinyl; oxiranyl, glycidyl, aryl, heterocycl, aralkyl, aralkenyl, aryl-substituted
 alkenyl, and alkenyl is vinyl which may be substituted with one or two C_1 - C_6 alkyl
 25 groups and/or halogen atoms, like chlorine; and C_1 - C_6 alkyl. In the latter alkyl
 group from 1 to all of the hydrogen atoms are replaced with halogen, suitably
 fluorine, chlorine or bromine and where most suitably 1 hydrogen atom is replaced.
 Also for the latter alkyl group, the C_1 - C_6 alkyl can be substituted with from 1 to 3

- 14 -

substituents, suitably 1, selected from the group consisting of C₁-C₄ alkoxy, aryl, heterocyclyl, and C(=Y)R⁸ or C(=Y)NR⁹R¹⁰ of (6) for R⁵ of Structure III referred to above, oxiranyl and glycidyl; such that no more than two of R¹³, R¹⁴ and R¹⁵ are hydrogen (preferably no more than one of R¹³, R¹⁴ and R¹⁵ is hydrogen). Suitable

5 examples of particularly useful initiators are reported to be: 1-phenylethyl chloride and 1-phenylethyl bromide (e.g., where R¹³ = Ph, R¹⁴ = CH₃, R¹⁵ = H and X = Cl or Br), chloroform, carbon tetrachloride, 2-chloropropionitrile, C₁-C₆-alkyl esters of a 2-halo-C₁-C₆-carboxylic acid (such as 2-chloropropionic acid, 2-bromopropionic acid, 2-chloroisobutyric acid, 2-bromoisobutyric acid, and the like

10 known to those skilled in the art) and compounds of the formula C₆H_x(CH₂Y')_y, where Y' is Cl or Br, x + y = 6 and y > 1. More preferred initiators include 1-phenylethyl chloride, 1-phenylethyl bromide, methyl 2-chloropropionate, ethyl 2-chloropropionate, methyl 2-bromopropionate, ethyl 2-bromoisobutyrate, α,α'-dichloroxylene, α,α'-dibromoxylene and hexakis(α-bromomethyl)benzene. Also

15 any other initiators disclosed in WO96/30421 and/or WO97/1824 and/or WO98/01480 can be used.

TRANSITION METAL FOR ATRP

Transition metal compounds reported to be useful in ATRP are those which

20 can participate in a redox cycle with the initiator and dormant polymer chain. The transition metals are limited in that they do not readily and preferably don't form a direct carbon-metal bond with the polymer chain under ATRP conditions. The more suitable transition metal compounds are those of the formula M_tⁿ⁺X'_n, where:

M_tⁿ⁺ may be selected from the group consisting of Cu¹⁺, Cu²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺,

25 Ru²⁺, Ru³⁺, Cr²⁺, Cr³⁺, Mo⁰, Mo⁺, Mo²⁺, Mo³⁺, W²⁺, W³⁺, Rh³⁺, Rh⁴⁺, Co⁺, Co²⁺, Re²⁺, Re³⁺, Ni⁰, Ni⁺, Mn³⁺, Mn⁴⁺, V²⁺, V³⁺, Zn⁺, Zn²⁺, Au⁺, Au²⁺, Ag⁺ and Ag²⁺.

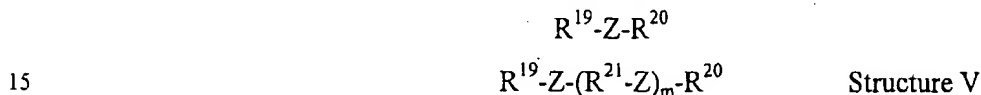
- 15 -

X' is selected from the group consisting of halogen, C₁-C₆-alkoxy, (SO₄)_{1/2}, (PO₄)_{1/3}, (HPO₄)_{1/2}, (H₂PO₄), triflate, hexafluorophosphate, methanesulfonate, arylsulfonate (preferably benzenesulfonate or toluenesulfonate), SeR¹⁷, CN and R¹⁸CO₂, where R¹⁷ is as defined above and R¹⁸ is hydrogen or a straight or branched C₁-C₆ alkyl group (usually methyl) which may be substituted from 1 to 5 times with a halogen (usually 1 to 3 times with fluorine or chlorine); and n is the formal charge on the metal (e.g., 0 < n < 7). Also any other transition metal catalysts disclosed in WO96/30421 and/or WO97/1824 and/or WO98/01480 can be used.

10

LIGANDS FOR ATRP

Suitable ligands for use in ATRP are reported to be ligands as those mentioned above and more suitably those nitrogen (N-), oxygen (O-), phosphorus (P-) and sulfur (S-) containing ligands which may have one of the following formulas:



In Structure V, R¹⁹ and R²⁰ can be independently selected from the group consisting of hydrogen, C₁-C₂₀ alkyl, aryl, heterocyclyl, and C₁-C₆ alkyl substituted with C₁-C₆ alkoxy, C₁-C₄ dialkylamino, the C(=Y)R⁸, C(=Y)NR⁹R¹⁰, and YC(=Y)R¹¹ of (6) for R⁴ and R⁵ of Structure III. Also R¹⁹ and R²⁰ can be joined to form a saturated, unsaturated or heterocyclic ring as in a "heterocyclyl" group. Also Z is O, S, NR²² or PR²², where R²² is selected from the same group as R¹⁹ and R²⁰. Also each R²¹ is independently a divalent group selected from the group consisting of C₂-C₄ alkylene (alkanediyl) and C₂-C₄ alkenylene where the covalent bonds to each Z are at vicinal positions (e.g., in a 1,2-arrangement) or at β-positions (e.g., in a 1,3-arrangement), and from C₃-C₈ cycloalkanediyl, C₃-C₈ cycloalkenediyl, arenediyl and heterocyclylene where the covalent bonds to each Z are at vicinal positions. In Structure V, m is from 1 to 6. Suitable ring systems for the present ligand include bipyridine, bipyrrrole, 1,10-phenanthroline, a cryptand, and a crown ether.

- 16 -

In addition to the above ligands, various ring structures between the groups present in Structure V are possible. For instance, each of R^{19} -Z and R^{20} -Z can form a ring with the R^{21} group to which the Z is bound to form a linked or fused heterocyclic ring system, like a "heterocyclyl" group. Alternatively, Z can be a covalent bond (which may be single or double), CH_2 or a 4- to 7-membered ring fused to R^{19} and/or R^{20} , in addition to the definitions given above for Z, when R^{19} and/or R^{20} are heterocyclyl. Where Z is PR^{22} , R^{22} can also be C_1 - C_{20} -alkoxy.

Several other types of suitable ligands reported useful in ATRP processes include CO (carbon monoxide), porphyrins and porphycenes, C_1 - C_6 alkyl groups, C_1 - C_6 -alkoxy groups, C_1 - C_6 alkoxycarbonyl, aryl groups, heterocyclyl groups, and C_1 - C_6 alkyl groups further substituted with from 1 to 3 halogens. The porphyrins and porphycenes can be substituted with from 1 to 6, preferably from 1 to 4, halogen atoms. Other suitable types include compounds of the formula $R^{23}R^{24}C(C(=Y)R^8)_2$, where Y and R^8 are as defined above. Each of R^{23} and R^{24} are independently selected from the group consisting of hydrogen, halogen, C_1 - C_{20} alkyl, aryl and heterocyclyl, and R^{23} and R^{24} may be joined to form a C_3 - C_8 cycloalkyl ring or a hydrogenated (i.e., reduced, non-aromatic or partially or fully saturated) aromatic or heterocyclic ring. Additionally, any of these (except for hydrogen and halogen) may be further substituted with 1 to 5, and preferably 1 to 3, C_1 - C_6 alkyl groups, C_1 - C_6 alkoxy groups, halogen atoms and/or aryl groups. One of R^{23} and R^{24} can have hydrogen or a negative charge.

Also ethylenediamine and propylenediamine are suitable ligands by themselves or where both of which may be substituted from one to four times on the amino nitrogen atom. The substitution may be with a C_1 - C_4 alkyl group or a carboxymethyl group, aminoethanol, and aminopropanol, any of which may be substituted from one to three times on the oxygen and/or nitrogen atom with a C_1 - C_4 alkyl group. Other ligands include ethylene glycol and propylene glycol, both of

- 17 -

which may be substituted one or two times on the oxygen atoms with a C₁-C₄ alkyl group; diglyme; triglyme; or tetraglyme.

Suitable carbon-based ligands are reported to include arenes and the cyclopentadienyl ligand. Also carbon-based ligands include benzene (which may be substituted with from one to six C₁-C₄ alkyl groups such as methyl and cyclopentadienyl). The latter may be substituted with from one to five methyl groups, or may be linked through an ethylene or propylene chain to a second cyclopentadienyl ligand. Where the cyclopentadienyl ligand is used, it is reported that it may not be necessary to include a counteranion (X') in the transition metal compound. All the additional examples of ligands included in the aforementioned world patent documents can also be used including crown ethers such as 18-crown-6. The most preferred ligands are bipyridine and (R¹⁶O)₃P. Also any other ligands disclosed in WO96/30421 and/or WO97/1824 and/or WO98/01480 can be used.

The more suitable ligands are unsubstituted and substituted pyridines and bipyridines, where the substituted pyridines and bipyridines are heterocyclyl, acetonitrile, 1,10-phenanthroline, porphyrin, cryptands, and crown ethers, bipyridyl, and 4,4'-dialkylbipyridyls.

Several other materials have utility in the ATRP polymerization process as described in the aforementioned PCT published patent applications. These are solubilized catalysts and redox conjugates of the transition metal compound and macroinitiators for conducting radical living polymerization from living carbocationic polymerization. Additionally, conventional polymerizable monomers can be useful along with the ATRP polymerizable monomers to produce a copolymer with an ATRP formed portion and a non-ATRP polymerized portion.

A solubilized catalyst can be used in a manner that results in a homogeneous polymerization system. As noted in the world patent documents, such a method employs a ligand having substituents rendering the transition metal-ligand complex at least partially soluble, preferably more soluble than the corresponding complex in

- 18 -

which the ligand does not contain the substituents, and more preferably, at least 90 to 99% soluble in the reaction medium. Examples of suitable ligands are described in WO97/18247 (publication number). Therein the particularly preferred ligands for homogeneous ATRP include: 2,2'-bipyridyl having at least two alkyl substituents
5 containing a total of at least eight carbon atoms, such as 4,4'-di-(5-nonyl)-2,2'-bipyridyl (dNbipy), 4,4'-di-n-heptyl-2,2'-bipyridyl (dNbipy) and 4,4'-di-tert-butyl-2,2'-bipyridyl (dTbipy).

DEACTIVATOR FOR ATRP

10 Also as noted in the WO97/18247 (publication number), ATRP can be conducted wherein a proportion (e.g., 0.1-99.9 mol%, preferably 0.2-10 mol% and more preferably 0.5-5 mol%) of the transition metal catalyst is in an oxidized or reduced state, relative to the bulk of the transition metal catalyst. The oxidized or reduced transition metal catalyst is the redox conjugate of the primary transition metal
15 catalyst; For example for the $M_t^{n+}:M_t^{m+}$ redox cycle, 90-99.9 mol% of transition metal M_t atoms may be in the n^+ oxidation state and 0.1-10 mol% of transition metal M_t atoms may be in the m^+ oxidation state. The term "redox conjugate" refers to the corresponding oxidized or reduced form of the transition metal catalyst. Oxidation states n and m are attained by transition metal M_t as a consequence of conducting
20 ATRP. The amount of redox conjugate sufficient to deactivate at least some of the radicals which may form at the beginning of polymerization (e.g., the product of self-initiation or of addition of an initiator radical or growing polymer chain radical to a monomer) is reported to greatly improve the polydispersity and control of the molecular weight of the product. The effects and importance of rates of exchange
25 between growing species of different reactivities and different lifetimes, relative to the rate of propagation, was reported to have a tremendous effect on polydispersity and control of molecular weight in living/controlled polymerizations. For example the addition of 1% Cu(II) (redox conjugate) was shown to improve the polydispersity of

- 19 -

the obtained (co)polymer products. As the amount redox conjugate is increased to a presence of more than 10 mol%, there is no reported adverse effect on polymerization by ATRP, but the polymerization rate may slow to a small extent.

5

MACROINITIATOR

A macroinitiator pursuant to PCT published patent application WO98/01480 can also be present. This enables the synthesis of a block copolymer by combining a "living" carbocationic polymerization with a "living" radical polymerization. Any living cationic polymerization known to those skilled in the art can be used such as that described by Matyjaszewski (Cationic Polymerizations, Mechanism, Synthesis and Applications; Marcel Dekker, Inc., New York, 1996). The macroinitiator is formed by conducting a living carbocationic polymerization or oligomerization (small number of repeating units or mers) where the terminal group is a halogen group. This macroinitiator can be used in the ATRP polymerization. For example, poly(styrene-b-styrene), poly(styrene-b-methylacrylate) and poly(styrene-b-methylmethacrylate) copolymers can be polymerized in this manner. The macroinitiator as described in WO98/01480 can be used as the initiator of the initiating system to polymerize a vinyl monomer in the presence the transition metal compound, and a ligand to form a block copolymer by the ATRP process. Suitable macroinitiators are macromonomers containing at least one functionality such as (but not limited to) hydroxyl, carboxyl, vinyl, amine or thiol.

AMOUNTS OF MATERIALS FOR ATRP POLYMERIZATION

The amount of the aforementioned materials for ATRP polymerization can vary to a degree with the efficiency of the initiator, which is generally reported to be at least 50%, preferably > 80%, more preferably > 90%. Generally, the amount of the initiator can be selected such that the initiator concentration is from 10^{-4} Moles ("M") to 1 Mole, preferably 10^{-3} - 10^{-1} M. Alternatively, the initiator can be present

- 20 -

in a molar ratio of from 10^{-4} :1 to 10^{-1} :1, preferably from 10^{-3} :1 to 5×10^{-2} :1, relative to moles of the monomer. The initiator concentration of 0.1-1 M is particularly useful for preparing end-functional polymers. The molar proportion of transition metal compound relative to initiator is generally that which is effective to
5 polymerize the selected monomer(s). A particularly suitable amount is reported to be from 0.0001:1 to 10:1, preferably from 0.1:1 to 5:1, more preferably from 0.3:1 to 2:1, and most preferably from 0.9:1 to 1.1:1. A reduction in the concentration of transition metal and ligand such as to 0.001:1 may be possible when conducting the polymerization in a homogeneous system. The amount of the ligand is noted as
10 dependent on the number of coordination sites on the transition metal compound which the selected ligand will occupy. Generally, a molar proportion relative to the molar amount of the transition metal compound is that which is effective to polymerize the selected monomer(s). The number of coordination sites on a given transition metal compound which a chosen ligand will occupy is readily understood
15 by those skilled in the art. A useful ratio for the amount of ligand is reported to be selected such that the ratio of (a) coordination sites on the transition metal compound to (b) coordination sites which the ligand will occupy is from 0.1:1 to 100:1, preferably from 0.2:1 to 10:1, more preferably from 0.5:1 to 3:1, and most preferably from 0.8:1 to 2:1. However, as is also known in the art, it is possible
20 for a solvent or for a monomer to act as a ligand. Because of such a possibility, a monomer generally is treated as being (a) distinct from and (b) not included within the scope of the ligand.

Of course, the amounts of more than one type of monomer can vary depending on the type of copolymer to be produced. For random copolymers the
25 amount of one particular monomer may be larger than another type for a copolymer to have a predominant percentage of the polymerization reaction product of this type of monomer. For block copolymers the amounts of the different monomers is as broad as the desired amounts of the different types of blocks in the copolymer. Also

- 21 -

the order of addition of the different types will be affected by the desired structure or architecture or topology of the desired copolymer. This is particularly the case for structures like comb, star, multilegged copolymers and the like. The amounts and order of addition of the different types of polymers is readily comprehended by those skilled in the art of producing such polymer structures such as in other living polymerization processes. Also instead of or in addition to the separate transition metal compound and the ligand compound, a preformed transition metal and ligand complex can be used.

Additionally, as noted in WO96/30421, and/or WO97/1824 and /or WO98/01480, the polymerization may be assisted by matching of either or both of: (1) the reactivity of the groups in the initiator (R^{13} , R^{14} and R^{15}) with the group(s) on the monomer (R^4 - R^7), and (2) the energetics of bond breaking and bond forming in dormant species (e.g., dormant polymer chains) and transition metal species. Such matching can be conducted as known to those skilled in the art of ATRP polymerization as noted in the world patent documents and appears to depend to some degree on the radical stabilizing effects of the substituents. Also the selection of the monomer, initiator, transition metal compound and ligand should be such that the rate of initiation is not less than 1,000 times. Preferably, this rate is not less than 100 times slower than the rate of propagation and/or transfer of the X group to the polymer radical. The term "propagation" refers to the reaction of a polymer radical with a monomer to form a polymer-monomer adduct radical.

Although not essential to the polymerization, observing certain concentration ranges can limit some disadvantageous effects. These include:

- a) the concentration of growing radicals should not exceeds 10^{-5} mol/L, or there may be too many active species in the reaction;
- b) the concentration of growing radicals should not be is less than 10^{-9} mol/L, or the rate may be undesirably slow;

- 22 -

- c) the concentration of dormant chains should be less than 10^{-4} mol/L, or the molecular weight of the product polymer may increase dramatically;
- d) concentration of dormant species should not be greater than 3 mol/L, unless the desired molecular weight of the product is small or more oligomeric than polymeric.

POLYMERIZATION CONDITIONS FOR ATRP

The ATRP polymerization also can be conducted in accordance with known suspension, emulsion and precipitation polymerization processes in the presence or absence of a solvent. When the polymerization is other than bulk polymerization, solvents that are suitable for use include: ethers, cyclic ethers like tetrahydrofuran and dioxane, C_5 - C_{10} alkanes, C_5 - C_8 cycloalkanes which may be substituted with from 1 to 3 C_1 - C_4 alkyl groups, aromatic hydrocarbon solvents, halogenated hydrocarbon solvents, acetonitrile, dimethylformamide, mixtures of such solvents, and supercritical solvents (such as CO_2 , C_1 - C_4 alkanes in which any hydrogen may be replaced with fluorine). Generally, the solvents that are suitable for the preparation of the (co)polymer: have low chain transfer constant; have the ability to dissolve the initiating system; and do not form a complex with the initiating system. Further non-exclusive examples of such solvents are: diphenylether, diaryl ether, dimethoxybenzene, propylene carbonate, and ethylene carbonate. The low chain transfer constant is as defined in: Polymer Handbook, third edition, J. Brandrup and E.H. Immergut, Editors, II/81. Further examples are those solvents known to those skilled in the art as shown in the aforementioned incorporated world patent documents.

As noted in WO96/30421, the ATRP (co)polymer is generally prepared by: polymerizing one or more radically polymerizable monomers in the presence of an initiator having a radically transferable atom or group, a transition metal compound and a ligand to form a (co)polymer, the transition metal compound being

- 23 -

capable of participating in a redox cycle with the initiator and a dormant polymer chain, and the ligand being any N-, O-, P- or S- containing compound which can coordinate in a bond to the transition metal or any carbon-containing compound which can coordinate in a bond to the transition metal, such that direct bonds between the transition metal and growing polymer radicals are not formed, and
5 isolating the formed (co)polymer.

Additionally, the process can include:

- (1) polymerizing in the presence of an amount of the corresponding reduced or oxidized transition metal compound which deactivates at
10 least some free radicals;
- (2) an ATRP process in which the improvement comprises polymerizing in a homogeneous system or in the presence of a solubilized initiating/catalytic system;
- (3) an ATRP process using water as a medium.

15 Bulk polymerization can be conducted in the gas phase, for example by passing the monomer in the gas phase over a bed of the catalyst which has been previously contacted with the initiator and ligand, in a sealed vessel or in an autoclave. Polymerizing may be conducted at a temperature of from -78° to 200°C, preferably from 0° to 160°C and most preferably from 80° to 140°C. The length
20 of time of the reaction should be sufficient to convert at least 10% (preferably at least 50%, more preferably at least 75% and most preferably at least 90%) of the monomer to polymer. Reaction time can vary from several minutes to 5 days, preferably from 30 minutes to 3 days, and most preferably from 1 to 24 hours. The pressure of the polymerization may be from 0.1 to 100 atmospheres, preferably
25 from 1 to 50 atmospheres and most preferably from 1 to 10 atmospheres.

Additionally, the process of polymerization can be a "reverse" ATRP as discussed in the aforementioned WO96/30421 and/or WO97/1824 and /or WO98/01480. In this process the transition metal compound is in its oxidized state,

- 24 -

and the polymerization is initiated by, for example, a radical initiator such as azobis(isobutyronitrile) ("AIBN"), a peroxide such as benzoyl peroxide (BPO) or a peroxy acid such as peroxyacetic acid or peroxybenzoic acid. The radical initiator is believed to initiate "reverse" ATRP as discussed in the aforementioned world
5 patent documents.

Polymerization by ATRP may also be conducted in an aqueous medium to prepare water-soluble or water-miscible polymers as disclosed in WO97/1824. An "aqueous medium" refers to a water containing mixture which is liquid at reaction and processing temperatures. Examples include water, either alone or admixed with a
10 water-soluble liquid such as C₁-C₄ alcohol, ethylene glycol, glycerol, acetone, methyl ethyl ketone, dimethylformamide, dimethylsulfoxide, dimethylsulfone, hexamethylphosphoric triamide, or a mixture thereof. Additionally, the pH of the aqueous medium may be adjusted to a desired value with a suitable mineral acid or base (e.g., phosphoric acid, hydrochloric acid, ammonium hydroxide, NaOH,
15 NaHCO₃, Na₂CO₃). However, the preferred aqueous medium is water. The present invention also encompasses the production of water swellable polymers and hydrogels. Hydrogels are polymers which, in the presence of water, do not dissolve, but absorb water and thus swell in size.

20 (CO)POLYMER MATERIAL

Generally, the ATRP "(co)polymers" can be any of those produced as disclosed in WO96/30421, and/or WO97/1824, and/or WO98/01480. For instance, the (co)polymers (and/or a block thereof) may have an average degree of polymerization (DP) of at least 2, although the DP can exceed 10, and may have a
25 weight and/or number average molecular weight of at least 100 g/mol, but can exceed even 3000 g/mol. The present (co)polymers, due to their "living" character, can have a maximum molecular weight without limit. However, from a practical perspective, the present (co)polymers and blocks thereof may have an upper weight or number

- 25 -

average molecular weight of, e.g., 5,000,000 g/mol, preferably 1,000,000 g/mol, more preferably 500,000 g/mol, and even more preferably less than 100,000 g/mol. For example, when produced in bulk, the number average molecular weight may be up to 1,000,000.

- 5 The number average molecular weight may be determined by size exclusion chromatography (SEC) such as gel permeation chromatography using polystyrene standards or, when the initiator has a group which can be easily distinguished from the monomer(s), by NMR spectroscopy or any other method known to those skilled in the art. The type of ATRP (co)polymer produced can be any type as disclosed in
- 10 WO96/30421 and/or WO97/1824 and/or WO98/01480 such as homopolymers including telechelic and hyperbranched, copolymers such as block, comb, multi-block, star, gradient, random, graft and hyperbranched copolymers.

REMOVAL OF HALOGEN

- 15 The foregoing has described the ATRP reaction conditions and materials. With the necessary ATRP materials and conditions available after the desired degree of polymerization is achieved, the addition and elimination reaction for the removal of halogen from the polymer can be conducted before isolation of the polymer. This removal of the halogen is at comparatively mild conditions compared to some
- 20 general halogen replacement reactions that replace the halogen with another inorganic group or moiety. Such a replacing inorganic group need not be completely inorganic in that some carbon can be present but carbon to carbon bonds in such groups are usually absent. With the addition and elimination reaction with the limited polymerizable carbon double bond containing compound (hereinafter
- 25 "LPDB compound"), the group that is added to the polymer results in at least one additional carbon to carbon bond near the terminal or end group or groups of the (co)polymer.

- 26 -

The meaning of terminal or end group is not limited to just the ends of the main chain of the polymer but includes any side chains as, for example in comb, star, or multi-legged or multi-armed copolymer structures.

Also the meaning of "limited polymerizable" under ATRP conditions is that
5 at least one set of conditions for conducting ATRP polymerization with the compound would not result in the formation of any more than a couple repeating units (oligomer) of the compound (most preferably none). This is at least one set of limited polymerizing ATRP conditions can be used for that specific monomeric or oligomeric LPDB compound. Hence, the meaning of limited polymerizable does
10 not require that such a LPDB compound is nonpolymerizable under all ATRP conditions. The ATRP reaction system is that which is necessary to effect the addition reaction between the LPDB compound and the ATRP (co)polymer with the halogen containing group or moiety. It is believed without limiting the invention that with the addition of the LPDB compound to the reaction system of ATRP with
15 the halogen-containing ATRP (co)polymer, that an addition reaction occurs for adding a carbon to carbon bond where the carbon to halogen bond of the (co)polymer was broken. Additionally, the eliminated halogen like chlorine, bromine, or iodine forms a bond elsewhere than with or on the (co)polymer. Since these LPDB compounds undergo minimal, if any, homopolymerization under the
20 ATRP reaction conditions, the interaction with the halogen results in the additional bond of carbon to carbon to bond the LPDB compound to the ends or terminal portions of the (co)polymer where the halogen was bound. It is believed without limiting the invention that this addition reaction can occur by an ATRP process where the halogen interacts with the transition metal as in Scheme 1 above to
25 associate the LPDB compound with the (co)polymer. Also with the availability of the abstractable hydrogen from the LPDB compound and with the elimination of the halogen, the double bond of the added LPDB compound can be reformed.

- 27 -

With the addition of the LPDB compound to the ATRP polymerization system, the reaction conditions can be those used to conduct the ATRP polymerization. Such suitable conditions can include a temperature of from about -78° to about 200°C, which can be held for a length of time for reaction sufficient to dehalogenate at least around 10% of the halogen of the (co)polymer up to substantially dehalogenating the (co)polymer (with less than 10 percent of the available halogen remaining) with the limited polymerizable double bond containing compound, and at a pressure for the addition and elimination reaction of from about 0.1 to about 100 atmospheres. This is even though the LPDB compound does not polymerize to any great extent under ATRP conditions. Preferably, these reaction conditions include a temperature in the range of 0°C or ambient to 160°C and at ambient pressure, usually not more than 50 atmospheres, for a period of time from less than one hour to more than one hour but usually around one hour and generally not more than around 24 hours. The LPDB compound can be added in an amount in the range of less than to more than 1 mole per mole of halogen atom in the (co)polymer. The lower amounts would reduce the halogen content of the (co)polymer from ATRP polymerization to a lesser degree than the stoichiometric amount and the excess amounts would favor more complete elimination of the halogen. Although adding large excess amounts of the LPDB compound over the stoichiometric amount is not preferred. Substantial dehalogenation is possible with an amount of the LPDB compound that approaches the stoichiometric amount or exceeds it.

The LPDB compounds can be those mentioned above for Structure I and preferably are essentially free of and most preferably have no halogen. For example, R₁ and R₂ can be the same or different alkyl groups like methyl group; phenyl group; alkoxy group; ester group; where at least one of the R₁ and R₂ groups is an organo group while the other can be an organo group or hydrogen. Particularly suitable examples of the LPDB compound include: i) 1,1-

- 28 -

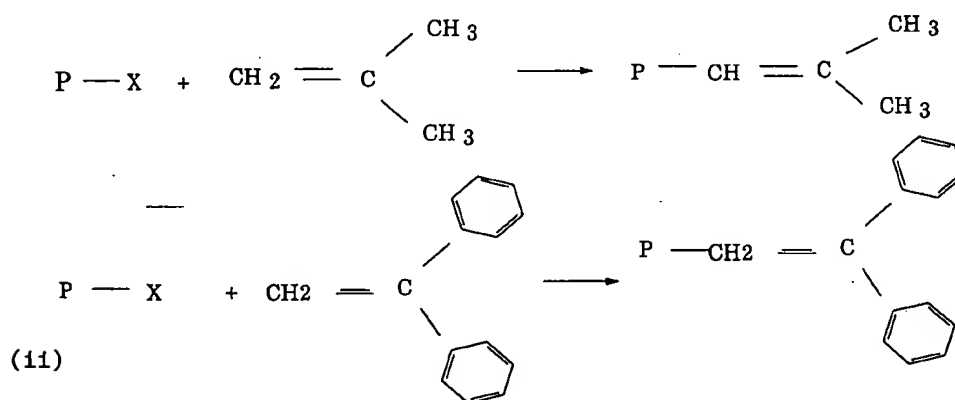
dimethylethylene; ii) 1,1-diphenylethylene; iii) vinyl acetate; iv) isopropenyl acetate; v) alpha-methyl styrene; and vi) 1,1-dialkoxy olefin. Additional examples include dimethyl itaconate and diisobutene (2,4,4-trimethyl-1-pentene).

The reaction product from several of these nonexclusive examples of LPDB compounds are listed in Table 1 below with the appropriate lower case Roman numeral indication.

Any solvent that does not interfere with the addition and elimination reactions can be used. Suitable examples include: ester solvents such as butyl acetate, alcohols such as isopropyl alcohol, hydrocarbon solvents such as toluene and heptane, ketone solvents such as methyl isobutyl ketone and polar solvents such as M-Pyrol (N-methyl pyrrolidone), water, and dimethylsulfoxide (DMSO).

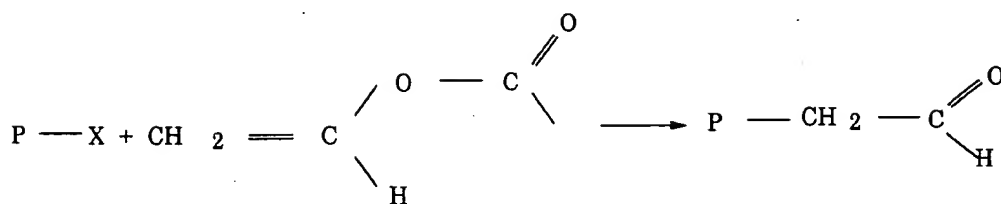
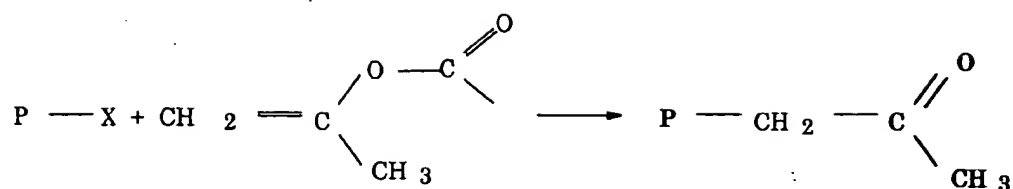
TABLE 1

(i)



- 29 -

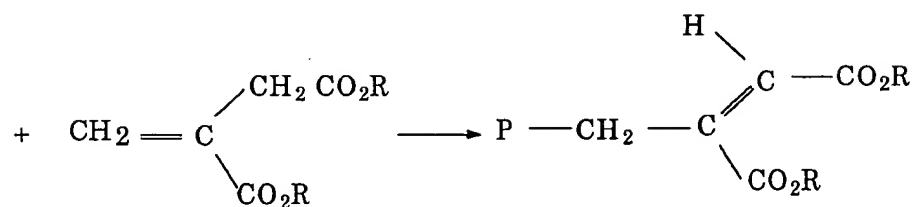
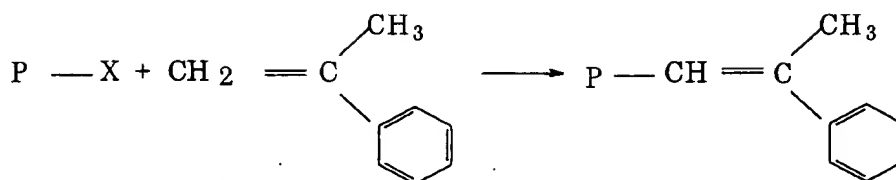
(iii)



(iv)

5

(v)



(vi)

10 In the aforementioned structures (i) through (vi), "P" indicates the polymer chain from living polymerization such as ATRP polymerization where the terminal or end group had the halogen. In other words "P" indicates the (co)polymer chain

- 30 -

portion of an ATRP controlled free radical halogen-containing (co)polymer without the group of the ATRP (co)polymer that contains the halogen.

Also halogen removal from the living (co)polymer can occur after isolation of the (co)polymer where the addition and elimination reactions are conducted in the presence of at least the transition metal and ligand since the initiator halogen containing group is not necessary. The latter includes the materials such as paratoluenesulfonyl chloride. The reaction conditions would be the same as for the reaction in the presence of the ATRP system.

10

SEPARATION OF THE POLYMER

After the polymerizing step is complete, the formed polymer is isolated. The isolating step of the present process is conducted by known procedures, and may comprise evaporating any residual monomer and/or solvent, precipitating in a suitable solvent, filtering or centrifuging the precipitated polymer, washing the polymer and drying the washed polymer. Transition metal compounds may be removed by passing a mixture containing them through a column or pad of alumina, silica and/or clay. Alternatively, transition metal compounds may be oxidized (if necessary) and retained in the (co)polymer as a stabilizer.

Precipitation can be typically conducted using a suitable C₅-C₈-alkane or C₅-C₈-cycloalkane solvent, such as pentane, hexane, heptane, cyclohexane or mineral spirits, or using a C₁-C₆-alcohol, such as methanol, ethanol or isopropanol, or any mixture of suitable solvents. Suitable solvents for precipitating are water, hexane, mixtures of hexanes, or methanol. The precipitated (co)polymer can be filtered by gravity or by vacuum filtration, in accordance with known methods (e.g., using a Buchner funnel and an aspirator). Alternatively, the precipitated (co)polymer can be centrifuged and the supernatant liquid decanted to isolate the (co)polymer. The (co)polymer can then be washed with the solvent used to precipitate the

- 31 -

polymer, if desired. The steps of precipitating and/or centrifuging, filtering and washing may be repeated, as desired.

Once isolated, the (co)polymer may be dried by drawing air through the (co)polymer, by vacuum, etc., in accordance with known methods (preferably by vacuum). The present (co)polymer may be analyzed and/or characterized by size
5 exclusion chromatography, NMR spectroscopy, and the like procedures known to those skilled in the art.

EXAMPLES

10 The following examples illustrate the procedure for conducting ATRP polymerization and removal of the halogen in accordance with the present invention in-situ with the ATRP system where the ATRP polymer was formed.

Example 1

15 An amount of 0.005 mole (1.2 g) of CuBr_2 , 0.01 mole (0.6 g) of Cu powder, 0.02 mole (3.12 g) of 2,2-bipyridyl and 0.02 mole (3.8 g) of p-toluenesulfonyl chloride was added to a mixture of methyl methacrylate (6.4 ml) and toluene (4 ml) and the reaction mixture was heated to 80°C. Complete conversion of methyl methacrylate to a polymeric reaction product occurred after 3 hours. An amount of
20 0.06 mole of alpha-methyl styrene was combined with the unseparated polymeric reaction product and the reaction mixture was heated to 110°C for 1 hour. The resulting polymer was analyzed by Gel Permeation chromatography, and had a Molecular weight, (M_n) of 450 and polydispersity (M_w/M_n) 1.28 relative to polymethyl methacrylate standards. The composition of the material was determined
25 by NMR, and GC/MS. The NMR spectrum showed the aromatic peaks from addition of alpha methyl styrene, and subsequent dehydrohalogenation to a C-C double bond at the chain end. GC/MS gave a molecular ion peak which confirmed this structure.

- 32 -

Example 2

As in Example 1, a polymeric reaction product was prepared and an amount of 0.06 mole of isopropenyl acetate was combined with the unseparated polymeric reaction product, and the reaction mixture was heated to 110°C for 1 hour. The resulting polymer was analyzed by Gel Permeation chromatography and had a Molecular weight (Mn) of 430 and polydispersity (Mw/Mn) 1.27 relative to polymethyl methacrylate standards. The composition of the material was determined by NMR and GC/MS. The NMR spectrum showed the peaks from addition of isopropenyl acetate, and subsequent dehydrohalogenation to a C=O bond at the chain end. GC/MS gave a molecular ion peak which confirmed this structure.

Example 3

As in Example 1, a polymeric reaction product was prepared and an amount of 0.06 mole of dimethyl itaconate was combined with the unseparated polymeric reaction product and the reaction mixture was heated to 110°C for 1 hour. The resulting polymer was analyzed by Gel Permeation Chromatography and had a Molecular weight (Mn) of 470 and polydispersity (Mw/Mn) 1.21 relative to polymethyl methacrylate standards. The composition of the material was determined by NMR and GC/MS. The NMR spectrum showed the peaks from the addition of dimethyl itaconate, and subsequent dehydrohalogenation to a C-C double bond at the chain end. GC/MS gave a molecular ion peak which confirmed this structure.

Example 4

As in Example 1, a polymeric reaction product was prepared and an amount of 0.06 mole of diisobutene (2,4,4-trimethyl-1-pentene) was combined with the unseparated polymeric reaction product, and the reaction mixture was heated to 110°C for 1 hour. The resulting polymer was analyzed by Gel Permeation Chromatography, and had a Molecular weight (Mn) of 490 and polydispersity (Mw/Mn) 1.23 relative to

- 33 -

polymethyl methacrylate standards. The composition of the material was determined by NMR and GC/MS. The NMR spectrum showed the peaks from addition of diisobutene, and subsequent dehydrohalogenation to a C-C double bond at the chain end. GC/MS gave a molecular ion peak which confirmed this structure.

- 34 -

We claim:

1. A substantially dehalogenated polymer comprising: the reaction product of (A) a (co)polymer derived from the controlled free radical process where
5 the (co)polymer has halogen on at least one terminal or end location of the (co)polymer chain from the (co)polymerization reaction under controlled free radical polymerization process conditions, and (B) at least one limited polymerizable double bond containing compound whereby the dehalogenation is accomplished by the addition of said compound to the (co)polymer through the formation of a carbon to
10 carbon bond on the (co)polymer and the elimination of the halogen from at least one end of the (co)polymer chain.

2. The (co)polymer of claim 1 wherein the halogen-containing (co)polymer (A) is the (co)polymerization reaction product of the controlled free
15 radical (co)polymerization of one or more radically polymerizable monomers in the presence of: (i) an initiator having a radically transferable atom or group, (ii) a transition metal compound which participates in a reversible redox cycle with said initiator or a dormant (co)polymer chain end, and (iii) a ligand that is any N-, O-, P- or S- containing compound which can coordinate with the transition metal or any
20 carbon-containing compound, such that direct bonds between the transition metal and growing (co)polymer radicals are not formed, and wherein the transition metal compound and said ligand provide reaction with the initiator to reversibly generate a radical for polymerization; and wherein the initiator has at least one halogen group that is incorporated into the (co)polymer.

25

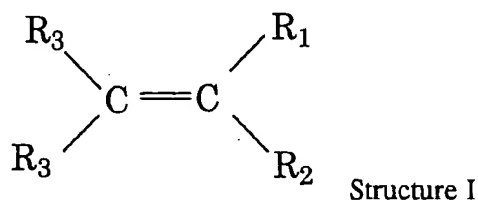
3. The (co)polymer of claim 1 wherein the limited polymerizable double bond containing compound is essentially free of halogen.

- 35 -

4. The (co)polymer of claim 1 that has less than 100,000 number average molecular weight.

5. The (co)polymer of claim 1 that has less than 10,000 number average molecular weight.

6. The (co)polymer of claim 1 wherein the limited polymerizable double bond containing compound has the structure of:



10 wherein R_1 and R_2 can be the same or different organic groups selected from alkyl groups having a number of carbon atoms from 1 to 4; aryl groups, alkoxy groups; ester groups; alkyl sulfur groups, acyloxy groups, nitrogen-containing alkyl groups where at least one of the R_1 and R_2 groups is an organo group while the other can be an organo group or hydrogen, and wherein the R_3 group is the same or different
15 group selected from hydrogen, lower alkyl, and organic groups that can be joined to the R_1 or the R_2 groups to form a cyclic compound, and where the R_1 , R_2 and R_3 groups are selected such that the addition reaction of the halogen-containing (co)polymer to the double bond is not prevented.

20 7. The (co)polymer of claim 6 wherein the limited polymerizable double bond containing compound is selected from the group consisting of: i) 1,1-dimethylethylene; ii) 1,1-diphenylethylene; iii) vinyl acetate; iv) isopropenyl acetate; v) alpha-methyl styrene; vi) 1,1-dialkoxy olefin, vii) dimethyl itaconate, and viii) diisobutene (2,4,4-trimethyl-1-pentene).

- 36 -

8. The (co)polymer of claim 6 wherein the polymerizable monomer is selected from the group consisting of: methyl acrylate (MA), methyl methacrylate (MMA), butyl acrylate (BA), 2-ethylhexyl acrylate (EHA), acrylonitrile (AN),
5 styrene and combinations of any two or more of these.

9. The (co)polymer of claim 8 wherein the transition metal compound is selected from the group consisting of: copper chloride and copper bromide and combinations thereof; and wherein the initiator is selected from the group consisting
10 of: 1-phenylethyl chloride; 1-phenylethyl bromide; methyl 2-chloropropionate; ethyl 2-chloropropionate; methyl 2-bromopropionate; ethyl 2-bromoisobutyrate; α,α' -dichloroxylene; α,α' -dibromoxylene; and hexakis(α -bromomethyl)benzene; and wherein the ligand is selected from the group consisting of: unsubstituted and substituted pyridines and bipyridines, where the substituted pyridines and bipyridines
15 are heterocyclyl, acetonitrile, 1,10-phenanthroline, porphyrin, cryptands, and crown ethers, bipyridyl, and 4,4'-dialkylbipyridyls; 2,2'-bipyridyl having at least two alkyl substituents containing a total of at least eight carbon atoms.

10. The (co)polymer of claim 6 wherein compound of Structure I is
20 added in an amount of around 1 mole per mole of halogen atom in the halogen containing controlled free radical (co)polymer.

11. A (co)polymer with a reduced halogen content produced by controlled free radical polymerization with a halogen-containing material comprising
25 the reaction product of:

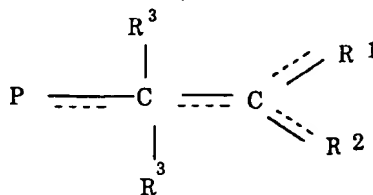
A) a (co)polymer having at least one terminal end group with halogen produced from radically polymerizing one or more radically polymerizable monomers in the presence of: (i) an initiator having a radically transferable atom or group, (ii)

- 37 -

- transition metal compound which participates in a reversible redox cycle with said initiator or a dormant (co)polymer chain end, and (iii) ligand that is any N-, O-, P- or S- containing compound which can coordinate with the transition metal (ii) or any carbon-containing compound which can coordinate with the transition metal (ii), such
- 5 that direct bonds between the transition metal and growing (co)polymer radicals are limited, and wherein the transition metal compound and said ligand provide reaction with the initiator to reversibly generate a radical for polymerization, and where at least one of (i), (ii), or (iii) are halogen-containing material where the halogen becomes part of the controlled free radical (co)polymer; and
- 10 B) at least one limited polymerizable double bond containing compound that does not polymerize under at least one set of conditions for polymerizing the (co)polymer of (A).

12. A (co)polymer with a reduced halogen content of claim 11 wherein
- 15 the initiator is the halogen-containing material and halogen is the atom or part of the group transferred to the (co)polymer.

13. An ATRP produced living (co)polymer with a reduced halogen content having the structure:



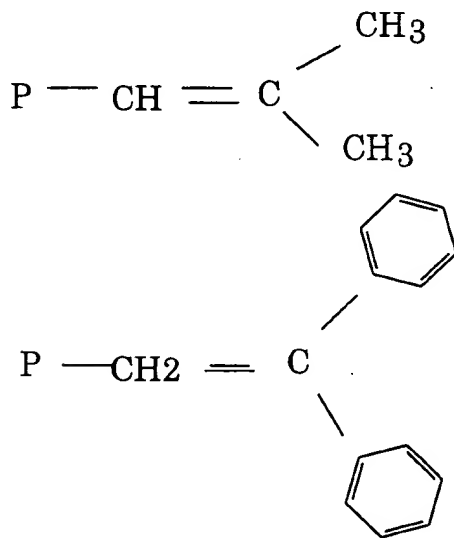
20

wherein "P" indicates the (co)polymer chain portion of an ATRP halogen-containing (co)polymer without the group of the ATRP (co)polymer that contains the halogen and wherein R₁ and R₂ can be the same or different organic groups

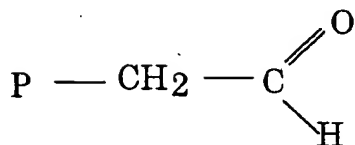
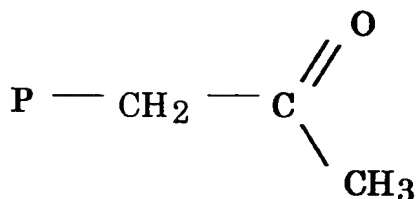
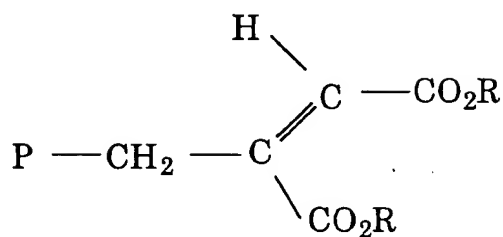
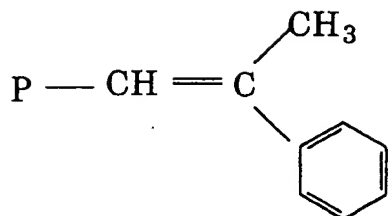
- 38 -

selected from alkyl groups having a number of carbon atoms from 1 to 4; aryl groups, alkoxy groups; ester groups; alkyl sulfur groups, acyloxy groups, nitrogen-containing alkyl groups where at least one of the R_1 and R_2 groups is an organo group while the other can be an organo group or hydrogen, and wherein the R_3 group is the same or different group selected from hydrogen, lower alkyl, and organic groups that can be joined to the R_1 or the R_2 group to form a cyclic compound, and where the R_1 , R_2 , and R_3 groups are selected such that the addition reaction of the halogen-containing (co)polymer to the double bond is not prevented.

- 10 14. An ATRP produced living (co)polymer with a reduced halogen content having the structure selected from the group consisting of:



- 39 -



wherein "P" indicates the (co)polymer chain portion of an ATRP controlled free radical halogen-containing (co)polymer without the group of the ATRP (co)polymer that contains the halogen.

15. Method of reducing the halogen content of a halogen-containing (co)polymer produced from controlled polymerization by atom or group transfer radical polymerization where one or more radically (co)polymerizable monomers are radically polymerized in the presence of: (i) an initiator having a radically transferable

- 40 -

halogen atom or halogen-containing group, (ii) transition metal compound, and (iii) any N-, O-, P- or S- containing ligand, comprising:

I) combining with the (co)polymer at least one limited polymerizable double bond containing compound in the presence of the transition metal compound (ii), and the N-, O-, P- or S- containing ligand (iii) whereby dehalogenation is accomplished by the addition of said compound to the (co)polymer through the formation of a carbon to carbon bond on the (co)polymer and elimination of the halogen from at least one end of the (co)polymer chain.

10 16. Method of claim 15, wherein the at least one limited polymerizable double bond containing compound is combined with the halogen-containing (co)polymer in the presence of an initiator having a radically transferable atom or group in addition to the transition metal compound (ii), and the N-, O-, P- or S- containing ligand (iii).

15 17. Method of claim 15, wherein the halogen-containing (co)polymer is produced from controlled polymerization by atom or group transfer radical polymerization where one or more radically (co)polymerizable monomers are radically polymerized in the presence of: (i) an initiator having a radically transferable
20 halogen atom or halogen-containing group, and a catalyst system comprising (ii) a transition metal compound which participates in a reversible redox cycle with said initiator or a dormant (co)polymer chain end, and (iii) a ligand which is any N-, O-, P- or S- containing compound which can coordinate with the transition metal or any carbon-containing compound which can coordinate in a bond to the transition metal,
25 such that direct bonds between the transition metal and growing (co)polymer radicals are limited.

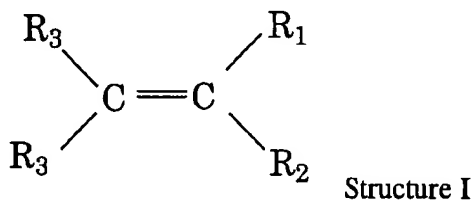
- 41 -

18. Method of claim 15, which includes separating (co)polymer with the reduced halogen content from the presence of the transition metal compound (ii) and the ligand (iii).

5 19. Method of claim 15, wherein the limited polymerizable double bond containing compound is combined with the halogen-containing (co)polymer at a temperature of from about -78° to about 200°C, and held for a length of time for reaction sufficient to dehalogenate at least 10% of the halogen of the (co)polymer with the limited polymerizable double bond containing compound, and at a pressure
10 for the addition and elimination reaction of from about 0.1 to about 100 atmospheres.

20. Method of claim 19, wherein the temperature is in the range from 0° to 160°C and the reaction time is in the range of from 1 to 24 hours and the
15 pressure is in the range of 1 to 50 atmospheres.

21. Method of claim 15, wherein the limited polymerizable double bond containing compound has the structure of:



20 wherein R₁ and R₂ can be the same or different organic groups selected from alkyl groups having a number of carbon atoms from 1 to 4; aryl groups, alkoxy groups; ester groups; alkyl sulfur groups, acyloxy groups, nitrogen-containing alkyl groups where at least one of the R₁ and R₂ groups is an organo group while the other can be an organo group or hydrogen, and wherein the R₃ group is the same or different
25 group selected from hydrogen, lower alkyl groups, and organic groups that can be

- 42 -

joined to the R_1 or the R_2 group to form a cyclic compound, and where the R_1 , R_2 , and R_3 groups are selected such that the addition reaction of the halogen-containing (co)polymer to the double bond is not prevented.

- 5 22. Method of claim 21, wherein the compound of Structure I is selected from the group consisting of: i) 1,1-dimethylethylene; ii) 1,1-diphenylethylene; iii) vinyl acetate; iv) isopropenyl acetate; v) alpha-methyl styrene; and vi) 1,1-dialkoxy olefin.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Patent Application No.

PCT/US 99/08191

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08F8/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 98 01480 A (CARNEGIE-MELLON UNIVERSITY) 15 January 1998 (1998-01-15) cited in the application claims 1-39	1-22
Y	EP 0 789 036 A (KANEKA CORPORATION) 13 August 1997 (1997-08-13) page 4, line 10 - line 51 page 5, line 22 - line 54 page 9, line 2 - line 31; claims 1-25	1-22
A	EP 0 101 541 A (DYNAMIT NOBEL AG) 29 February 1984 (1984-02-29) page 7, line 32 - page 10, line 12; claims 1-5	1
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 July 1999

Date of mailing of the international search report

05/08/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Permentier, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Jona! Application No

PCT/US 99/08191

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 064 924 A (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) 17 November 1982 (1982-11-17) page 3, line 36 - page 4, line 2; claims 1-9 ---	1
P,X	EP 0 893 456 A (NIPPON MEKTRON, LTD.) 27 January 1999 (1999-01-27) page 3, line 10 - line 50; claims 1-21 ---	1
P,X	EP 0 845 479 A (KANEKA CORPORATION) 3 June 1998 (1998-06-03) page 6, line 18 - page 7, line 11; claims 1-21 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/US 99/08191

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9801480 A	15-01-1998	US 5789487 A AU 3585997 A EP 0914352 A	04-08-1998 02-02-1998 12-05-1999
EP 789036 A	13-08-1997	JP 9272714 A JP 9272715 A	21-10-1997 21-10-1997
EP 101541 A	29-02-1984	DE 3227552 A AT 42314 T CA 1205245 A JP 1792062 C JP 5001285 B JP 59036114 A US 4625006 A	26-01-1984 15-05-1989 27-05-1986 14-10-1993 07-01-1993 28-02-1984 25-11-1986
EP 64924 A	17-11-1982	FR 2505340 A US 4433157 A	12-11-1982 21-02-1984
EP 893456 A	27-01-1999	JP 11043503 A	16-02-1999
EP 845479 A	03-06-1998	CN 1184121 A JP 11080249 A US 5852129 A	10-06-1998 26-03-1999 22-12-1998



(51) 国際特許分類7 C08F 8/00, 8/26, 8/42	A1	(11) 国際公開番号 WO00/59960 (43) 国際公開日 2000年10月12日(12.10.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP00/02158 (22) 国際出願日 2000年4月3日(03.04.00) (30) 優先権データ 特願平11/95656 1999年4月2日(02.04.99) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 鐘淵化学工業株式会社(KANEKA CORPORATION)[JP/JP] 〒530-8288 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号 Osaka, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 中川佳樹(NAKAGAWA, Yoshiki)[JP/JP] 北野健一(KITANO, Kenichi)[JP/JP] 藤田 直(FUJITA, Nao)[JP/JP] 〒652-0872 兵庫県神戸市兵庫区吉田町1丁目2番80号 鐘淵化学工業株式会社 機能性材料RDセンター 神戸研究所内 Hyogo, (JP) (74) 代理人 安富康男, 外(YASUTOMI, Yasuo et al.) 〒532-0011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目14番22号 リクルート新大阪ビル4F Osaka, (JP)		(81) 指定国 CA, CN, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) 添付公開書類 国際調査報告書 請求の範囲の補正の期限前の公開 ; 補正番受領の際には再公開される。
(54)Title: METHOD OF TREATING POLYMER (54)発明の名称 重合体の処理方法 (57) Abstract A vinyl polymer having halogen groups at the ends is treated with a hydroxy anionic compound in order to remove the halogen groups therefrom. The terminal halogen groups of the vinyl polymer can be easily removed. Thus, the storage stability of the polymer itself or of a curable composition containing the polymer can be improved, and a reactor or various materials to come into contact with the polymer can be prevented from corroding. In particular, a polymer having crosslinkable silyl groups can be made to have significantly improved storage stability.		

め、架橋性末端基としては、アルケニル基や架橋性シリル基の方が好ましい。

特開平 1-247403 公報には、連鎖移動剤としてアルケニル基含有ジスルフィドを用いて、両末端にアルケニル基を有するビニル系重合体を合成する方法が開示されている。また、特開平 6-211922 公報には、同じく連鎖移動剤として水酸基を有するジスルフィドを用いて、両末端に水酸基を有するビニル系重合体を合成し、更に、水酸基の反応性を利用して両末端にアルケニル基を有するビニル系重合体を合成する方法が開示されている。しかしながら、これらの方法では、両末端に確実にアルケニル基を導入するために、連鎖移動剤を大量に使用しなければならず、製造工程上問題がある。また、これらの方法では通常のラジカル重合が用いられているため、得られる重合体の分子量及び分子量分布（重量平均分子量と数平均分子量の比）のコントロールは困難である。

発明者らは、最近、制御ラジカル重合、好ましくはリビングラジカル重合、さらに好ましくは原子移動ラジカル重合を利用することにより、ビニル系重合体の末端にアルケニル基、架橋性シリル基、水酸基等の様々な官能基を導入する方法を発明してきた。（特開平 11-080249、特開平 11-080250、特開平 11-005815、特開平 11-116617、特開平 11-116606、特開平 11-080571、特開平 11-080570、特開平 11-130931、特開平 11-100433、特開平 11-116763、特開平 9-272714 号、特開平 9-272715 号等を参照）。

一方、重合体がハロゲンを含有する場合、この重合体を種々の用途に用いるにあたり、様々な問題が生じることがある。例えば、接触する金属を腐食させたり、硬化性組成物の貯蔵安定性を低下させたりする。例えば原子移動ラジカル重合により重合体を得た場合は、重合体末端にハロゲンが導入されることから、上記のような問題が特に顕著である。

WO 99/54365 号公報には、特定の二重結合を有する化合物への付加・脱離反応を利用することにより重合体末端からハロゲン基をハロゲン含有化合物として除去する方法が開示されているが、この方法ではハロゲン化水素等の酸性化合物が生成する。また、予期せぬ架橋反応等の副反応が進行する可能性がある。

本発明は、上記現状に鑑み、ハロゲンを含有する重合体のハロゲン含有量を低

明 細 書

重合体の処理方法

技術分野

- 5 本発明は、ビニル系重合体の末端のハロゲン基を処理する方法に関する。

背景技術

- 主鎖末端に架橋性官能基としてアルケニル基を有する重合体は、ヒドロシリル
基含有化合物等を硬化剤として用いることにより、あるいは、光反応を用いるこ
10 とにより架橋し、耐熱性、耐久性等の優れた硬化物を与えることが知られている。
このような、アルケニル基を主鎖末端に有する重合体の主鎖骨格としては、ポリ
エチレンオキシド等のポリエーテル系重合体；ポリイソブチレン、ポリブタジエ
ン、ポリイソプレン、ポリクロロプレン又はそれらの水素添加物等の炭化水素系
重合体；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリカブ
15 ロラクトン等のポリエステル系重合体等が例示される。これらは、主鎖骨格と架
橋形式に基づき、様々な用途に用いられている。

- これらの重合体はイオン重合や縮重合により得られるが、ラジカル重合で得ら
れるビニル系重合体で主鎖末端に架橋性官能基を有するものは、ほとんど実用化
されていない。ビニル系重合体の中でも、（メタ）アクリル系重合体は、高い耐
20 候性、透明性等、上記のポリエーテル系重合体やポリエステル系重合体では得ら
れない特性を有しており、例えば、アルケニル基を主鎖末端ではなく側鎖に有す
る（メタ）アクリル系重合体は、高耐候性の塗料等に利用されている。

- このようなアルケニル基を側鎖に有するビニル系重合体に対して、アルケニル
基を主鎖末端に有するビニル系重合体では、硬化物性の優れた硬化物を得ること
25 ができる。従って、これまで多くの研究者によって、その簡便な製造方法が検討
されてきたが、それらを工業的に製造することは容易ではない。特開平4-13
2706公報では、重合体末端のハロゲン基を変換して水酸基を導入する方法が
開示されているが、水酸基を主鎖末端に有する重合体を架橋させる場合、毒性や
安定性に問題があるイソシアネート化合物を用いなければならないことが多いた

減し、接触金属の腐食や貯蔵安定性の低下などの問題がない重合体や硬化性組成物を与えることを目的とするものである。

発明の開示

- 5 本発明は、ハロゲン基を有するビニル系重合体（I）をオキシアニオン化合物により処理して、重合体中のハロゲン含有量を低減させる、低ハロゲン含量のビニル系重合体の製造方法に関する。

ビニル系重合体（I）は、分子鎖末端に、ハロゲン基を有することが好ましい。

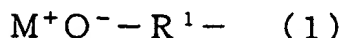
- 10 またビニル系重合体（I）は、末端構造中に、上記ハロゲン基に加えて、ハロゲン基以外の官能基を更に有することが好ましい。

ビニル系重合体（I）は、限定はされないが、アルケニル基、シリル基、エポキシ基、水酸基、アミノ基からなる群より選ばれる基を、末端構造中に少なくとも一つ有することが好ましい。

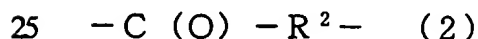
- 15 ビニル系重合体（I）が、アルケニル基を末端構造中に有する場合に、オキシアニオン化合物によるハロゲン基の除去を実施した後、架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物を上記アルケニル基に付加させることが好ましい。

オキシアニオン化合物は、限定はされないが、オキシアニオン基以外の官能基を有さないものであることが好ましい。

- 20 オキシアニオン化合物は、一般式1で表わされる基を有するものであることが好ましく、さらに一般式1において、 R^1 が一般式2で表される有機基であることが好ましい。



（式中、 R^1 は、1個以上のエーテル結合又はエステル結合を含んでもよい有機基を表す。 M^+ は、アルカリ金属イオン又は4級アンモニウムイオンを表す。）



（式中、 R^2 は、1個以上のエーテル結合若しくはエステル結合を含んでもよい有機基を表す。）

一般式1または2において、 R^1 または R^2 が、1価あるいは2価の有機基であることが好ましい。

また、一般式 2 において、 R^2 が芳香族系基であることが好ましい。

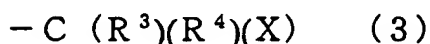
一般式 1 において、 M^+ がカリウムイオンであることが好ましい。

- また、オキシアニオン化合物は、アルコキシド塩、フェノキシド塩及びカルボキシレート塩からなる群より選択される少なくとも 1 種の塩であり、その対イオンが、アルカリ金属イオン又は 4 級アンモニウムイオンであることが好ましい。

なかでも、1 価又は 2 価のカルボキシレート塩であることがより好ましく、安息香酸類又は酢酸のいずれかに由来するものであることが更に好ましい。

ビニル系重合体 (I) は、原子移動ラジカル重合により製造されたものであることが好ましい。

- 10 ビニル系重合体 (I) の末端のハロゲン基としては、特に限定はされないが、一般式 3 で表わされる構造のものが挙げられる。



- (式中、 R^3 及び R^4 は、同一又は異なって、上記重合体を構成するビニル系モノマーの重合性炭素-炭素二重結合基に結合した基に由来する、水素原子又は 1 価の有機基を表す。X は、塩素、臭素又はヨウ素を表す。)

また、ビニル系重合体 (I) の末端のハロゲン基としては、原子移動ラジカル重合において、重合中あるいは重合終点において、重合性の低いオレフィン化合物を添加し、重合体末端に該オレフィンが付加して生成したハロゲン基が挙げられる。

- 20 ビニル系重合体 (I) の主鎖が (メタ) アクリル系重合体、あるいは、スチレン系重合体であることが好ましく、特に、アクリル系重合体であることが好ましい。

- 25 ビニル系重合体 (I) のゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) の比 (M_w/M_n) は、1.8 未満の値であることが好ましい。

ビニル系重合体 (I) の数平均分子量は、500~100000 の範囲にあることが好ましい。

本発明は、更にまた、上記方法によってハロゲン基を除去されたビニル系重合体でもある。

本発明は、更にまた、上記方法によって処理された末端構造中に架橋性シリル基を有するビニル系重合体を含有する硬化性組成物でもある。

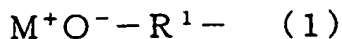
本発明は、更にまた、上記方法によって処理された末端構造中にアルケニル基を有する重合体（A）、及び、ヒドロシリル基含有化合物（B）を含有する硬化性組成物でもある。

以下、本発明を詳述する。

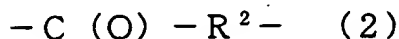
本発明は、末端にハロゲン基を有するビニル系重合体（I）をオキシアニオン化合物により処理して、重合体中のハロゲン含有量を低減させる、ビニル系重合体の製造方法に関する。

10 オキシアニオン化合物は、限定はされないが、オキシアニオン基以外の官能基を有さないものであることが好ましい。処理するビニル系重合体の物性に対して、ハロゲン基を処理することによりできるだけ影響を与えないためである。

オキシアニオン化合物は、一般式1で表わされる基を有するものであることが好ましく、さらに一般式1において、 R^1 が一般式2で表されるものであることが
15 好ましい。



（式中、 R^1 は、1個以上のエーテル結合又はエステル結合を含んでもよい有機基を表す。 M^+ は、アルカリ金属イオン又は4級アンモニウムイオンを表す。）

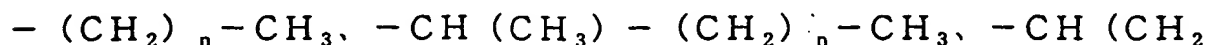


20 （式中、 R^2 は、直接結合、又は、1個以上のエーテル結合若しくはエステル結合を含んでもよい有機基を表す。）

上記一般式（1）または（2）において、 R^1 および R^2 は、1個以上のエーテル結合又はエステル結合を含んでもよい有機基を表す。有機基としては、1価、2価、3価、4価のどれでも構わないが、1価、2価が好ましい。

25 また、一般式（1）又は（2）の R^1 、 R^2 は、それぞれ炭素数1～20の1価又は2価の炭化水素基であることが好ましい。

1価の有機基の具体例としては、限定はされないが、具体的には以下のような基が例示される。



$\text{CH}_3) - (\text{CH}_2)_n - \text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2 - (\text{CH}_2)_n - \text{CH}_3$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3) - (\text{CH}_2)_n - \text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2$ 、 $-(\text{CH}_2)_n - \text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-(\text{CH}_2)_n - \text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)$ 、 $-(\text{CH}_2)_n - \text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2$

5 (nは0以上の整数で、各基の合計炭素数は20以下)

2価の有機基の具体例としては、 $-(\text{CH}_2)_n -$ (nは、1~20の整数を表す。) ; $-\text{CH}(\text{CH}_3) -$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3) -$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2 -$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3) -$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2 -$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3) -$; $-(\text{CH}_2)_n - \text{O} -$ (nは1~20の整数を表す。) ; $-\text{CH}(\text{CH}_3) - \text{O} -$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3) - \text{O} -$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{O} -$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3) - \text{O} -$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2 - \text{O} -$; $-(\text{CH}_2)_n - \text{O} - \text{CH}_2 -$ (nは、1~19の整数を表す。) ; $-\text{CH}(\text{CH}_3) - \text{O} - \text{CH}_2 -$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3) - \text{O} - \text{CH}_2 -$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{O} - \text{CH}_2 -$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3) - \text{O} - \text{CH}_2 -$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2 - \text{O} - \text{CH}_2 -$ 、 $-(\text{CH}_2)_2 - \text{O} - \text{C}(\text{O}) -$; $-(\text{CH}_2)_n - \text{OC}(\text{O}) - (\text{CH}_2)_m -$ (m及びnは、同一又は異なって、0~19の整数を表す。ただし、 $0 \leq m+n \leq 19$ を満たす。) ; $-(\text{CH}_2)_n - \text{C}(\text{O})\text{O} - (\text{CH}_2)_m -$ (m及びnは、同一又は異なって、0~19の整数を表す。ただし、 $0 \leq m+n \leq 19$ を満たす。) ; $-\text{CH}_2 - \text{C}(\text{O})\text{O} - (\text{CH}_2)_2 - \text{O} - \text{CH}_2 -$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3) - \text{C}(\text{O})\text{O} - (\text{CH}_2)_2 - \text{O} - \text{CH}_2 -$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3) - \text{C}(\text{O})\text{O} - (\text{CH}_2)_2 - \text{O} -$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{C}(\text{O})\text{O} -$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3) - \text{C}(\text{O})\text{O} -$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2 - \text{C}(\text{O})\text{O} -$ 等が挙げられる。

また、2価の有機基の具体例としては、ベンゼン環を含んでもよい。この場合の具体例としては、o-, m-, p-C₆H₄-, o-, m-, p-C₆H₄-CH₂-, o-, m-, p-C₆H₄-O-, o-, m-, p-C₆H₄-O-CH₂-, o-, m-, p-C₆H₄-O-CH(CH₃)-, o-, m-, p-C₆H₄-O-C(CH₃)₂- ; o-, m-, p-C₆H₄-(CH₂)_n- (nは、0~14の整数を表す。) ; o-, m-, p-C₆H₄-O-(CH₂)_n- (nは、0~14の整数を表す。) ; o-, m-, p-CH₂-C₆H₄-, o-, m-, p-

$\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$ 、 $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、 $\text{p}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$ 、 $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、
 $\text{p}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2-$ 、 $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、 $\text{p}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}$
 $(\text{CH}_3)-$ ； $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、 $\text{p}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ ； $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、
 $\text{p}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_n-$ （ n は、 $0\sim 13$ の整数を表す。）； $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、
 5 $\text{p}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ （ n は、 $0\sim 13$ の整数を表す。）； $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、 $\text{p}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、 $\text{p}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ ； $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、 $\text{p}-\text{C}(\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ （ n は、 $0\sim 12$ の整数を表す。）等が挙げられる。

上記一般式 1 において、 M^+ は、オキシアニオンの対カチオンであり、アルカリ
 10 金属イオン又は 4 級アンモニウムイオンを表す。上記アルカリ金属イオンとしては、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン等が挙げられ、好ましくは、ナトリウムイオン又はカリウムイオンであり、特に好ましくは、カリウムイオンである。上記 4 級アンモニウムイオンとしては、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、トリメチルベンジルアンモニウムイオン、トリメチルドデシルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオン、ジメチルピペリジニウムイオン等が挙げられる。
 15

<ビニル系重合体 (I) について>

<重合体の主鎖>

本発明のビニル系重合体 (I) の主鎖を構成するモノマーとしては特に制約は
 20 なく、各種のものをを用いることができる。例示するならば、(メタ) アクリル酸、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸- n -プロピル、(メタ) アクリル酸イソプロピル、(メタ) アクリル酸- n -ブチル、(メタ) アクリル酸イソブチル、(メタ) アクリル酸- t er t -ブチル、(メタ) アクリル酸- n -ペンチル、(メタ) アクリル酸- n -ヘキシル、(メタ) アクリル酸シクロヘキシル、(メタ) アクリル酸- n -ヘプチル、(メタ) アクリル酸- n -オクチル、(メタ) アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ) アクリル酸ノニル、(メタ) アクリル酸デシル、(メタ) アクリル酸ドデシル、(メタ) アクリル酸ミリスチル、(メタ) アクリル酸パルミチル、(メタ) アクリル酸ステアリル、(メタ) アクリル酸エイコシル、(メタ) アクリル酸フェニ

- ル、(メタ)アクリル酸トルイル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸-2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸-3-メトキシブチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸2-アミノエチル、 γ -(メタクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン、(メタ)アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、(メタ)アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-トリフルオロメチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロメチル、(メタ)アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキシルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロデシルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキサデシルエチル等の(メタ)アクリル酸系モノマー；スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、クロルスチレン、スチレンスルホン酸及びその塩等のスチレン系モノマー；パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン等のフッ素含有ビニルモノマー；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のケイ素含有ビニル系モノマー；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアリルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有ビニル系モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有ビニル系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等のビニルエステル類；エチレン、プロピレン等のアルケン類；ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、アリルアルコール等が挙げられる。これらは、単

独で用いても良いし、複数を共重合させても構わない。なかでも、生成物の物性等から、スチレン系モノマー及び（メタ）アクリル酸系モノマーが好ましい。より好ましくは、アクリル酸エステルモノマー及びメタクリル酸エステルモノマーであり、更に好ましくは、アクリル酸ブチルである。本発明においては、これら
5 の好ましいモノマーを他のモノマーと共重合させても構わなく、その際は、これらの好ましいモノマーが重量比で40%含まれていることが好ましい。

<分子量および分子量分布>

本発明のビニル系重合体は、分子量分布、すなわち、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量（Mw）と数平均分子量（Mn）の
10 比（Mw/Mn）が好ましくは1.8未満であり、さらに好ましくは1.7以下であり、より好ましくは1.6以下であり、特に好ましくは1.5以下であり、特別に好ましくは1.4以下であり、最も好ましくは1.3以下である。本発明におけるGPC測定の際には、通常は、クロロホルム又はテトラヒドロフラン等
15 を移動相として、ポリスチレンゲルカラム等を使用し、分子量の値はポリスチレン換算値等で求めている。

本発明のビニル系重合体（I）の数平均分子量は、限定はされないが、500～100000の範囲が好ましく、3000～40000がさらに好ましい。分子量が500以下であると、ビニル系重合体の本来の特性が発現されにくく、また、100000以上であると、ハンドリングが困難になる。

20 <重合方法>

本発明の末端にハロゲン基を有するビニル系重合体の製法については特に制限はない。

重合体主鎖について、ビニル系重合体は一般に、アニオン重合あるいはラジカル重合によって製造されるが、本発明においては、リビングラジカル重合、ある
25 いは、連鎖移動剤を用いたラジカル重合によって製造されるのが好ましく、特に前者が好ましい。

本発明のビニル系重合体（I）を合成する方法において用いられるラジカル重合法は、重合開始剤としてアゾ系化合物、過酸化物などを用いて、特定の官能基を有するモノマーとビニル系モノマーとを単に共重合させる「一般的なラジカル

重合法」と、末端などの制御された位置に特定の官能基を導入することが可能な「制御ラジカル重合法」に分類できる。

「一般的なラジカル重合法」は簡便な方法であるが、この方法では特定の官能基を有するモノマーは確率的にしか重合体中に導入されないの、官能化率の高い重合体を得ようとした場合には、このモノマーをかなり大量に使う必要があり、逆に少量使用ではこの特定の官能基が導入されない重合体の割合が大きくなるという問題点がある。またフリーラジカル重合であるため、分子量分布が広く粘度の高い重合体しか得られないという問題点もある。

「制御ラジカル重合法」は、更に、特定の官能基を有する連鎖移動剤を用いて重合をおこなうことにより末端に官能基を有するビニル系重合体を得られる「連鎖移動剤法」と、重合生長末端が停止反応などを起こさずに生長することによりほぼ設計どおりの分子量の重合体を得られる「リビングラジカル重合法」とに分類することができる。

「連鎖移動剤法」は、官能化率の高い重合体を得ることが可能であるが、開始剤に対してかなり大量の特定の官能基を有する連鎖移動剤が必要であり、処理も含めて経済面で問題がある。また上記の「一般的なラジカル重合法」と同様、フリーラジカル重合であるため分子量分布が広く、粘度の高い重合体しか得られないという問題点もある。

これらの重合法とは異なり、「リビングラジカル重合法」は、重合速度が高く、ラジカル同士のカップリングなどによる停止反応が起こりやすいため制御の難しいとされるラジカル重合でありながら、停止反応が起こりにくく、分子量分布の狭い (M_w/M_n が 1.1 ~ 1.5 程度) 重合体を得られるとともに、モノマーと開始剤の仕込み比によって分子量は自由にコントロールすることができる。

従って「リビングラジカル重合法」は、分子量分布が狭く、粘度が低い重合体を得ることができる上に、特定の官能基を有するモノマーを重合体のほぼ任意の位置に導入することができるため、上記特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはより好ましいものである。

なお、リビング重合とは狭義においては、末端が常に活性を持ち続けて分子鎖が生長していく重合のことをいうが、一般には、末端が不活性化されたものと活

性化されたものが平衡状態にありながら生長していく擬リビング重合も含まれる。
本発明における定義も後者である。

「リビングラジカル重合法」は近年様々なグループで積極的に研究がなされている。その例としては、たとえばジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサ
5 エティエー (J. Am. Chem. Soc.)、1994年、116巻、7943
頁に示されるようなコバルトポルフィリン錯体を用いるもの、マクロモレキュ
ルズ (Macromolecules)、1994年、27巻、7228頁に示
されるようなニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いるもの、有機ハロ
ゲン化物等を開始剤とし遷移金属錯体を触媒とする「原子移動ラジカル重合」 (
10 Atom Transfer Radical Polymerization
: ATRP) などがあげられる。

「リビングラジカル重合法」の中でも、有機ハロゲン化物あるいはハロゲン化
スルホニル化合物等を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重
合する「原子移動ラジカル重合法」は、上記の「リビングラジカル重合法」の特
15 徴に加えて、官能基変換反応に比較的有利なハロゲン等を末端に有し、開始剤や
触媒の設計の自由度が大きいことから、特定の官能基を有するビニル系重合体の
製造方法としてはさらに好ましい。この原子移動ラジカル重合法としては例えば
Matyjaszewskiら、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサ
エティエー (J. Am. Chem. Soc.) 1995年、117巻、5614頁、
20 マクロモレキュールズ (Macromolecules) 1995年、28巻、
7901頁、サイエンス (Science) 1996年、272巻、866頁、
WO96/30421号公報、WO97/18247号公報、WO98/014
80号公報、WO98/40415号公報、あるいはSawamotoら、マク
ロモレキュールズ (Macromolecules) 1995年、28巻、17
25 21頁などが挙げられる。

本発明において、これらのうちどの方法を使用するかは特に制約はないが、基
本的には制御ラジカル重合が利用され、更に制御の容易さなどからリビングラジ
カル重合が好ましく、特に、後述するように基本的に生長末端にハロゲン基が残
存する原子移動ラジカル重合法において、本発明は効果を発揮する。

まず、制御ラジカル重合のうちの一つ、連鎖移動剤を用いた重合について説明する。連鎖移動剤（テロマー）を用いたラジカル重合としては、特に限定されないが、本発明に適した末端構造を有したビニル系重合体を得る方法としては、次の2つの方法が例示される。

- 5 特開平4-132706号公報に示されているようなハロゲン化炭化水素を連鎖移動剤として用いてハロゲン末端の重合体を得る方法と、特開昭61-271306号公報、特許2594402号公報、特開昭54-47782号公報に示されているような水酸基含有メルカプタンあるいは水酸基含有ポリスルフィド等を連鎖移動剤として用いて水酸基末端の重合体を得る方法である。

- 10 次に、リビングラジカル重合について説明する。

- そのうち、まず、ニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いる方法について説明する。この重合では一般に安定なニトロキシフリーラジカル（ $=N-O\cdot$ ）をラジカルキャッピング剤として用いる。このような化合物類としては、限定はされないが、2, 2, 6, 6-置換-1-ピペリジニルオキシラジカルや2, 15 2, 5, 5-置換-1-ピロリジニルオキシラジカル等、環状ヒドロキシアミンからのニトロキシフリーラジカルが好ましい。置換基としてはメチル基やエチル基等の炭素数4以下のアルキル基が適当である。具体的なニトロキシフリーラジカル化合物としては、限定はされないが、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシラジカル（TEMPO）、2, 2, 6, 6-テトラエチル-20 1-ピペリジニルオキシラジカル、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-オキソ-1-ピペリジニルオキシラジカル、2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-ピロリジニルオキシラジカル、1, 1, 3, 3-テトラメチル-2-イソインドリルオキシラジカル、N, N-ジ-*t*-ブチルアミンオキシラジカル等が挙げられる。ニトロキシフリーラジカルの代わりに、ガルビノキシル（galvinoxyl）25 y1）フリーラジカル等の安定なフリーラジカルを用いても構わない。

上記ラジカルキャッピング剤はラジカル発生剤と併用される。ラジカルキャッピング剤とラジカル発生剤との反応生成物が重合開始剤となって付加重合性モノマーの重合が進行すると考えられる。両者の併用割合は特に限定されるものではないが、ラジカルキャッピング剤1モルに対し、ラジカル開始剤0.1～10モ

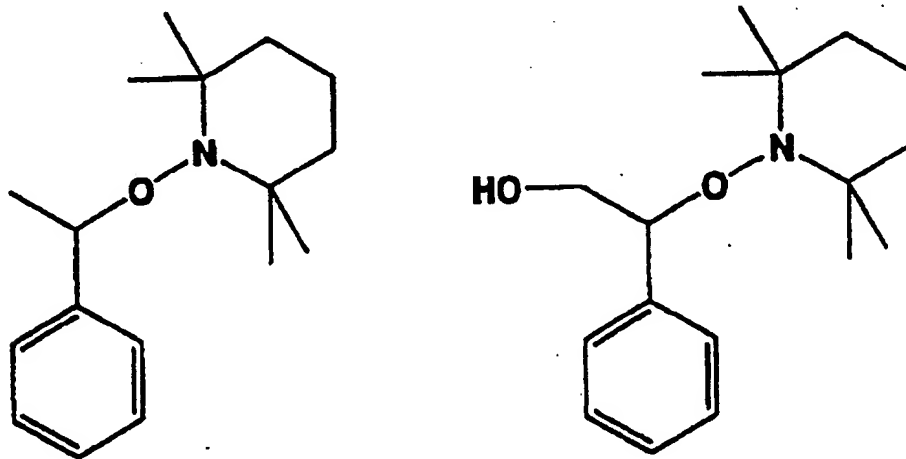
ルが適当である。

ラジカル発生剤としては、種々の化合物を使用することができるが、重合温度条件下で、ラジカルを発生しうるパーオキシドが好ましい。このパーオキシドとしては、限定はされないが、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド類、ジクミルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド等のジアルキルパーオキシド類、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ビス(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート等のパーオキシカーボネート類、*t*-ブチルパーオキシオクトエート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート等のアルキルパーエステル類等がある。特にベンゾイルパーオキシドが好ましい。さらに、パーオキシドの代わりにアゾビスイソブチロニトリルのようなラジカル発生性アゾ化合物等のラジカル発生剤も使用しうる。

Macromolecules 1995, 28, 2993で報告されているように、ラジカルキャッピング剤とラジカル発生剤を併用する代わりに、下図のようなアルコキシアミン化合物を開始剤として用いても構わない。

15

20



アルコキシアミン化合物を開始剤として用いる場合、それが上図で示されているような水酸基等の官能基を有するものを用いると末端に官能基を有する重合体が得られる。

上記のニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いる重合で用いられるモノマー、溶媒、重合温度等の重合条件は、限定されないが、次に説明する原子移動ラジカル重合について用いるものと同様で構わない。

次に、本発明のリビングラジカル重合としてより好ましい原子移動ラジカル重

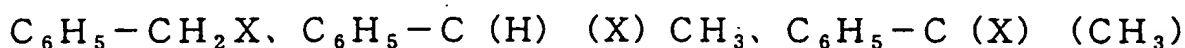
合法について説明する。

この原子移動ラジカル重合では、有機ハロゲン化物、特に反応性の高い炭素－ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化物（例えば、 α 位にハロゲンを有するカルボニル化合物や、ベンジル位にハロゲンを有する化合物）、あるいはハロゲン化

5 スルホニル化合物等が開始剤として用いられる。

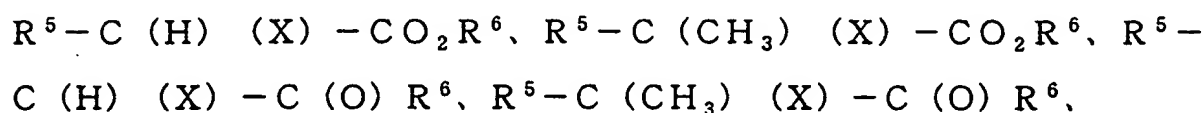
そのため、原子移動ラジカル重合の末端には、一般的にハロゲン基が存在することになり、本発明の方法が非常に効果を発揮する。

上述の開始剤を具体的に例示するならば、

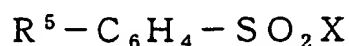


10 2

（ただし、上の化学式中、 C_6H_5 はフェニル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素）



15 （式中、 R^5 、 R^6 は水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素）

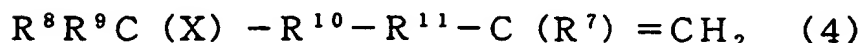


（上式において、 R^5 は水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素）

20 等が挙げられる。

原子移動ラジカル重合の開始剤として、重合を開始する官能基以外の官能基を有する有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホニル化合物を用いることもできる。このような場合、一方の主鎖末端に官能基を、他方の主鎖末端にハロゲン基を有するビニル系重合体が製造される。このような官能基としては、アルケニル基、
25 架橋性シリル基、ヒドロキシシル基、エポキシ基、アミノ基、アミド基等が挙げられる。

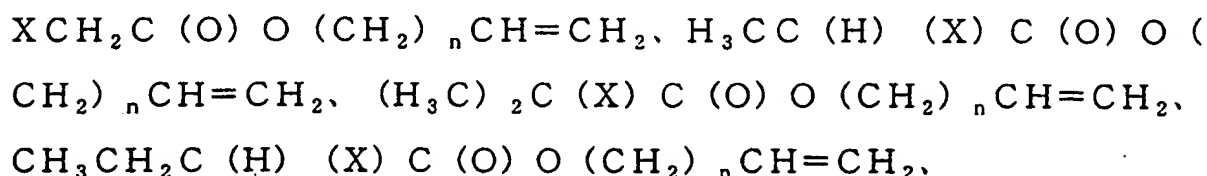
アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としては限定されず、例えば、一般式4に示す構造を有するものが例示される。



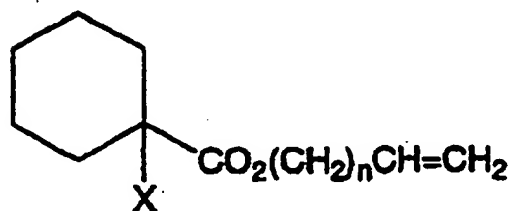
(式中、 R^7 は水素、またはメチル基、 R^8 、 R^9 は水素、または、炭素数1～20の1価のアルキル基、アリール基、またはアラルキル、または他端において相互に連結したもの、 R^{10} は、 $-C(O)O-$ (エステル基)、 $-C(O)-$ (ケト基)、または $o-$ 、 $m-$ 、 $p-$ フェニレン基、 R^{11} は直接結合、または炭素数1～20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいても良い、 X は塩素、臭素、またはヨウ素)

置換基 R^8 、 R^9 の具体例としては、水素、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。 R^8 と R^9 は他端において連結して環状骨格を形成していてもよい。

10 一般式4で示される、アルケニル基を有する有機ハロゲン化物の具体例としては、



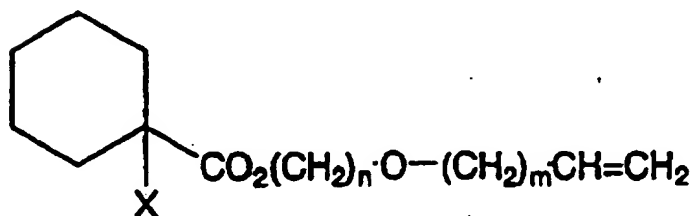
15



(上記の各式において、 X は塩素、臭素、またはヨウ素、 n は0～20の整数)

20 $XCH_2C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mCH=CH_2, H_3CC(H)(X)C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mCH=CH_2, (H_3C)_2C(X)C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mCH=CH_2, CH_3CH_2C(H)(X)C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mCH=CH_2,$

25



(上記の各式において、 X は塩素、臭素、またはヨウ素、 n は1～20の整数、 m は0～20の整数)

o, m, p-XCH₂-C₆H₄-(CH₂)_n-CH=CH₂、o, m, p-CH₃C(H)(X)-C₆H₄-(CH₂)_n-CH=CH₂、o, m, p-CH₃CH₂C(H)(X)-C₆H₄-(CH₂)_n-CH=CH₂、

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)

- 5 o, m, p-XCH₂-C₆H₄-(CH₂)_n-O-(CH₂)_m-CH=CH₂、
o, m, p-CH₃C(H)(X)-C₆H₄-(CH₂)_n-O-(CH₂)_m-CH=CH₂、o, m, p-CH₃CH₂C(H)(X)-C₆H₄-(CH₂)_n-O-(CH₂)_mCH=CH₂、

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1～20の整数、

- 10 mは0～20の整数)

o, m, p-XCH₂-C₆H₄-O-(CH₂)_n-CH=CH₂、o, m, p-CH₃C(H)(X)-C₆H₄-O-(CH₂)_n-CH=CH₂、o, m, p-CH₃CH₂C(H)(X)-C₆H₄-O-(CH₂)_n-CH=CH₂、

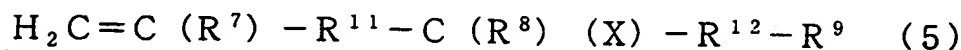
(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)

- 15 o, m, p-XCH₂-C₆H₄-O-(CH₂)_n-O-(CH₂)_m-CH=CH₂、
o, m, p-CH₃C(H)(X)-C₆H₄-O-(CH₂)_n-O-(CH₂)_m-CH=CH₂、
o, m, p-CH₃CH₂C(H)(X)-C₆H₄-O-(CH₂)_n-O-(CH₂)_m-CH=CH₂、

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1～20の整数、

- 20 mは0～20の整数)

アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに一般式5で示される化合物が挙げられる。

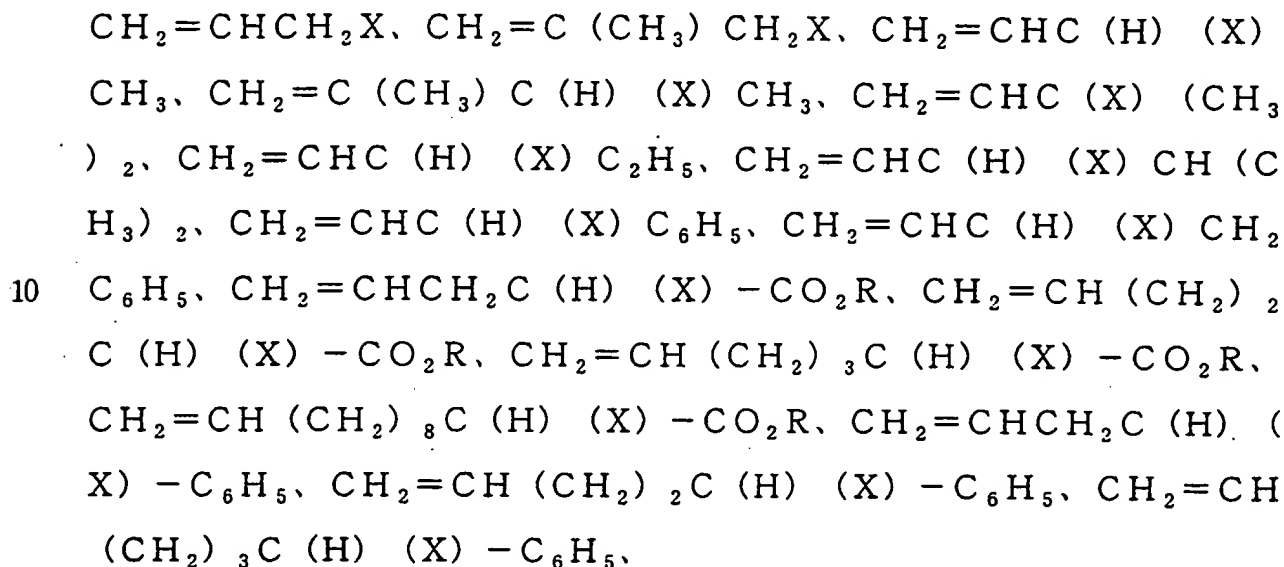


- (式中、R⁷、R⁸、R⁹、R¹¹、Xは上記に同じ、R¹²は、直接結合、-C(O)
25)O- (エステル基)、-C(O)- (ケト基)、または、o-, m-, p-フェニレン基を表す)

R¹⁰は直接結合、または炭素数1～20の2価の有機基(1個以上のエーテル結合を含んでも良い)であるが、直接結合である場合は、ハロゲンの結合している炭素にビニル基が結合しており、ハロゲン化アリル化物である。この場合

は、隣接ビニル基によって炭素-ハロゲン結合が活性化されているので、 R^{12} としてC(O)O基やフェニレン基等を有する必要は必ずしもなく、直接結合であってもよい。 R^{11} が直接結合でない場合は、炭素-ハロゲン結合を活性化するために、 R^{12} としてはC(O)O基、C(O)基、フェニレン基が好ましい。

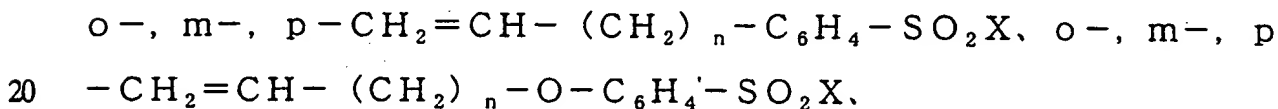
5 一般式5の化合物を具体的に例示するならば、



15 (上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アラルキル基)

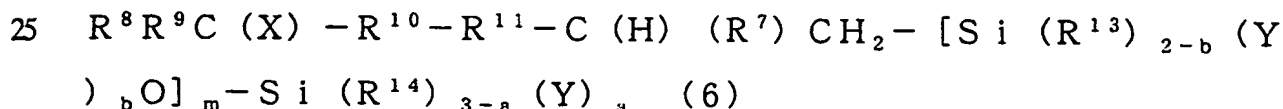
等を挙げることができる。

アルケニル基を有するハロゲン化スルホン化合物の具体例を挙げるならば、



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0~20の整数)等である。

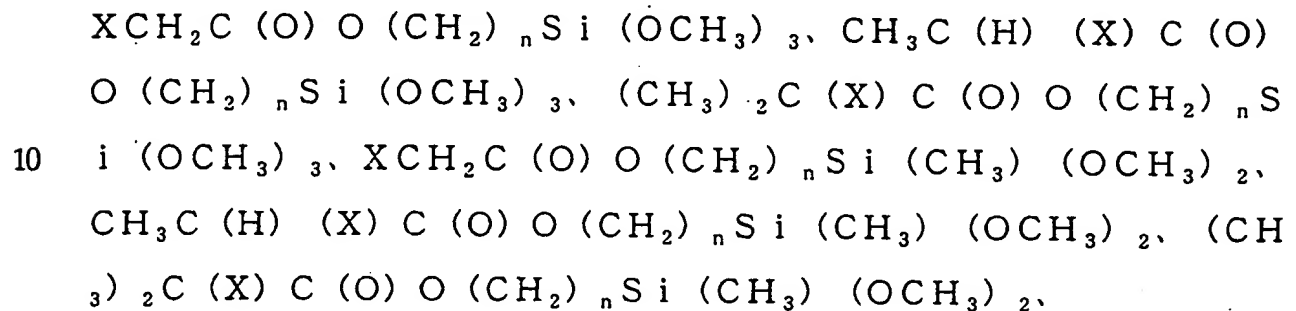
上記架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としては特に限定されず、例えば一般式6に示す構造を有するものが例示される。



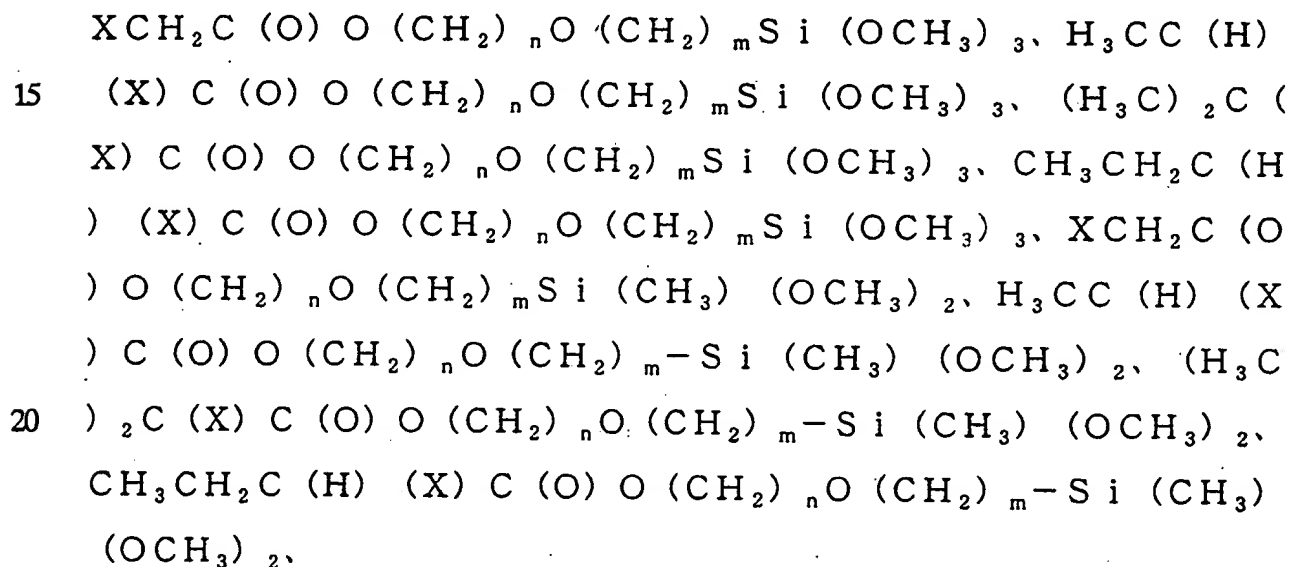
(式中、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、Xは上記に同じ、 R^{13} 、 R^{14} は、いずれも炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、または $(R')_3SiO-$ (R' は炭素数1~20の1価の炭化水素基であって、3個の R' は同一

であってもよく、異なってもよい) で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^{13} または R^{14} が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。Yは水酸基または加水分解性基を示し、Yが2個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なってもよい。aは0, 1, 2, または3を、また、bは0, 1, または2を示す。mは0~19の整数である。ただし、 $a+mb \geq 1$ であることを満足するものとする)

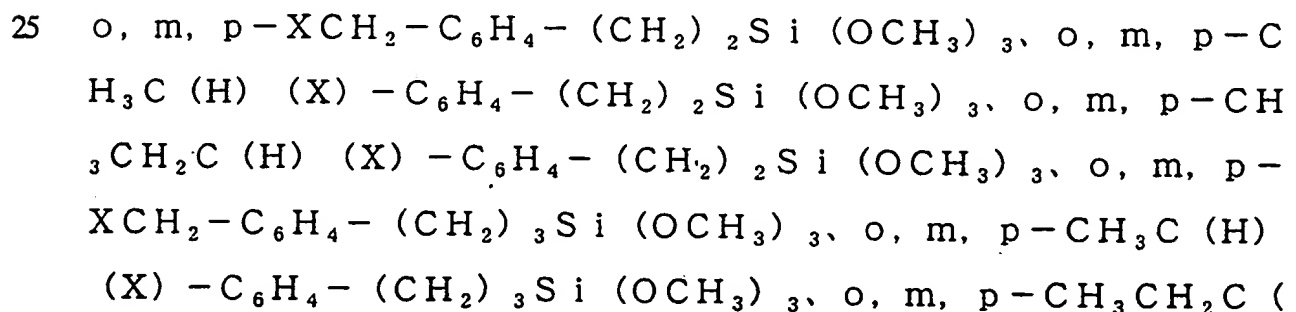
一般式6の化合物を具体的に例示するならば、



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、ヨウ素、nは0~20の整数、)



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、ヨウ素、nは1~20の整数、mは0~20の整数)

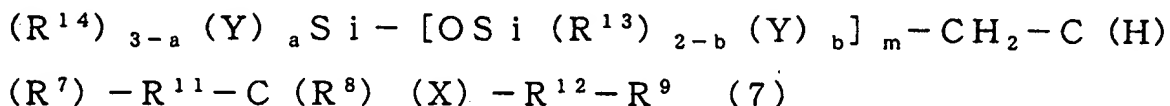


[illegible]

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

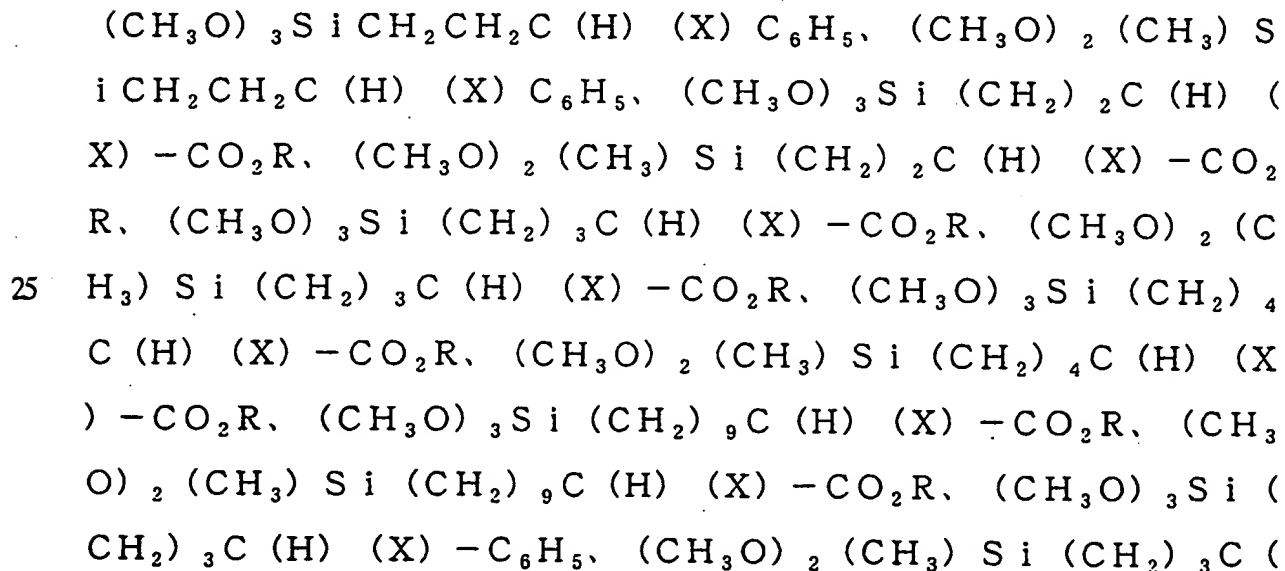
等が挙げられる。

上記架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに、一般式 7 で示
15 される構造を有するものが例示される。



(式中、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 a 、 b 、 m 、 X 、 Y は上記に同じ)

20 このような化合物を具体的に例示するならば、



H) (X) - C₆H₅, (CH₃O)₃Si(CH₂)₄C(H)(X) - C₆H₅,
 (CH₃O)₂(CH₃)Si(CH₂)₄C(H)(X) - C₆H₅,

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基)

5 等が挙げられる。

上記ヒドロキシル基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。

HO - (CH₂)_n - OC(O)C(H)(R)(X)

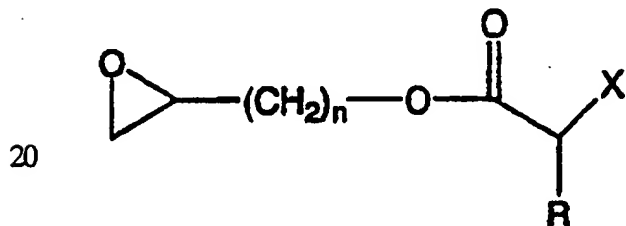
(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭
 10 素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、nは1～20の整数)

上記アミノ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。

H₂N - (CH₂)_n - OC(O)C(H)(R)(X)

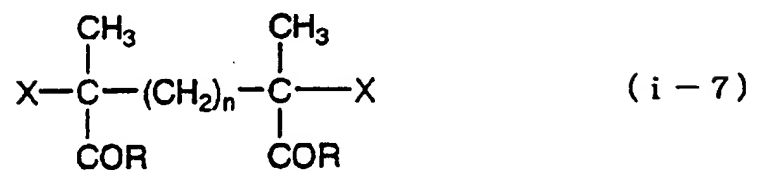
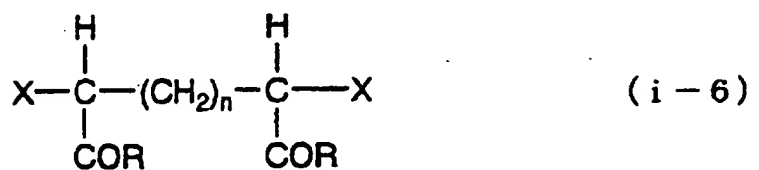
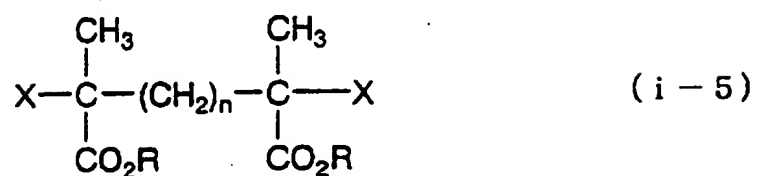
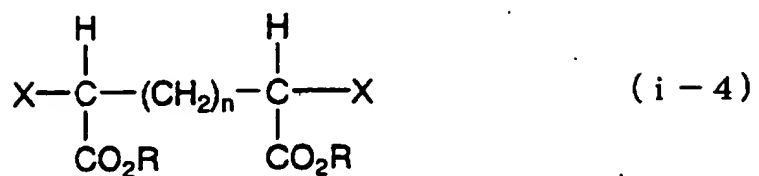
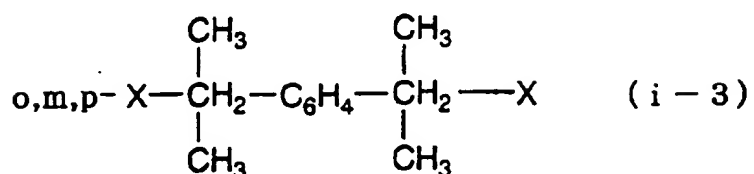
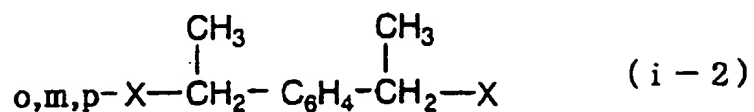
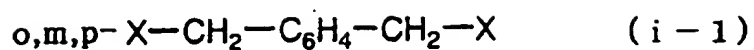
(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭
 15 素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、nは1～20の整数)

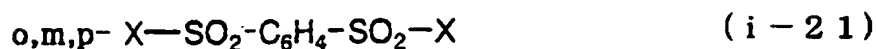
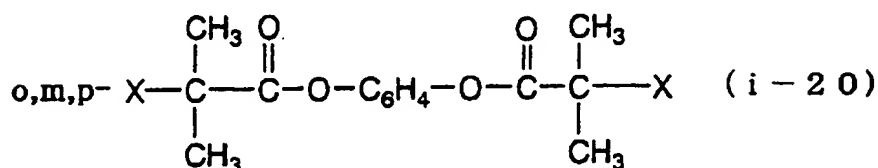
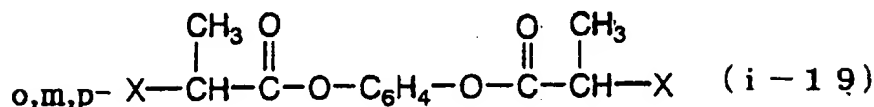
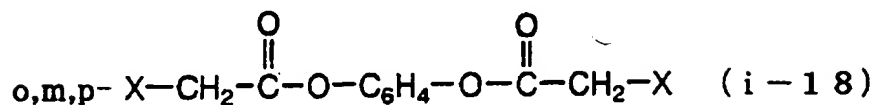
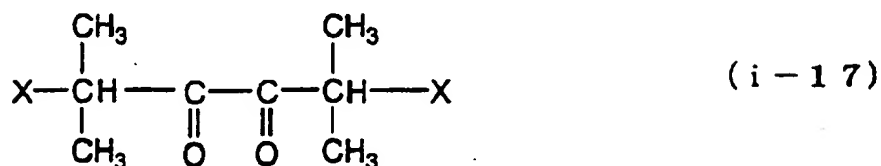
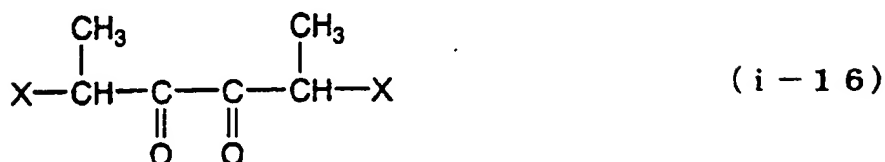
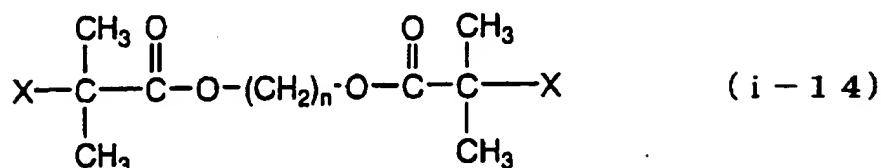
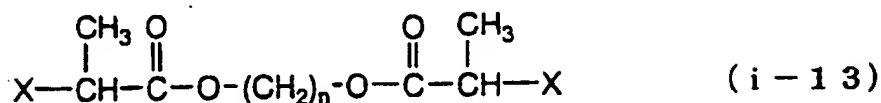
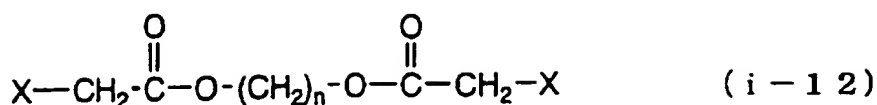
上記エポキシ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭
 素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、nは1～20の整数)

2つ以上の開始点を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合
 25 物が開始剤として用いることもできる。具体的に例示するならば、





等があげられる。

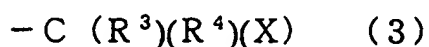
この重合において用いられるビニル系モノマーとしては特に制約はなく、既に例示したものをすべて好適に用いることができる。

- 5 重合触媒として用いられる遷移金属錯体としては特に限定されないが、好ましくは周期律表第7族、8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体錯体である。更に好ましいものとして、0価の銅、1価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄又は2価のニッケルの錯体が挙げられる。なかでも、銅の錯

体が好ましい。1価の銅化合物を具体的に例示するならば、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアン化第一銅、酸化第一銅、過塩素酸第一銅等である。銅化合物を用いる場合、触媒活性を高めるために2, 2'-ビピリジル及びその誘導体、1, 10-フェナントロリン及びその誘導体、テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、ヘキサメチルトリス(2-アミノエチル)アミン等のポリアミン等の配位子が添加される。また、2価の塩化ルテニウムのトリストリフェニルホスフィン錯体($\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$)も触媒として好適である。ルテニウム化合物を触媒として用いる場合は、活性化剤としてアルミニウムアルコキシド類が添加される。更に、2価の鉄のビストリフェニルホスフィン錯体($\text{FeCl}_2(\text{PPh}_3)_2$)、2価のニッケルのビストリフェニルホスフィン錯体($\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$)、及び、2価のニッケルのビストリブチルホスフィン錯体($\text{NiBr}_2(\text{PBu}_3)_2$)も、触媒として好適である。

重合は無溶剤または各種の溶剤中で行うことができる。溶剤の種類としては、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒等が挙げられ、単独または2種以上を混合して用いることができる。また、重合は室温～200℃の範囲で行うことができ、好ましくは50～150℃である。

原子移動ラジカル重合の末端としては、一般式3で表わされる構造のものが挙げられる。



(式中、 R^3 及び R^4 は、同一又は異なって、重合体を構成するビニル系モノマーの重合性炭素-炭素二重結合基に結合した基に由来する、水素原子又は1価の有

機基を表す。Xは、塩素、臭素又はヨウ素を表す。)

また、ビニル系重合体 (I) の末端のハロゲン基としては、原子移動ラジカル重合において、重合中あるいは重合終点において、重合性の低いオレフィン化合物を添加し、重合体末端に該オレフィンが付加して生成したハロゲン基が挙げられる。

主に末端に官能基を導入する目的で、原子移動ラジカル重合において、重合中あるいは重合終点において、重合性の低いオレフィン化合物を添加し、重合体末端に該オレフィンを付加させることがある。

なお、本発明のビニル系重合体 (I) は、末端に、ハロゲン基以外の官能基を有することが好ましい。さらに、本発明のビニル系重合体 (I) は、末端に架橋性官能基〔すなわち重合体 (I) とオキシアニオン化合物との反応により得られた重合体の、その後の架橋反応に関与する基〕を有するものであることがより好ましい。

ビニル系重合体 (I) は、限定はされないが、アルケニル基、シリル基、エポキシ基、水酸基、アミノ基からなる群から選ばれる基を、末端に少なくとも一つ有することが好ましい。特に好ましくは、アルケニル基である。これらの基を有する場合には、その官能基を利用した硬化性組成物等において、末端のハロゲン基が悪影響を及ぼす場合があるので、この場合、本発明がより効果を発揮する。

これらの基の導入法は限定はされないが、上記の原子移動ラジカル重合において、重合中あるいは重合終点において、重合性の低いオレフィン化合物を添加することにより導入されることが好ましい。

上記オレフィン化合物としては特に限定されないが、1, 5-ヘキサジエン、1, 7-オクタジエン、1, 9-デカジエン; 10-ウンデセノール、5-ヘキセノール、アリルアルコール; トリメトキシシリルプロピル (メタ) アクリレート、メチルジメトキシシリルプロピル (メタ) アクリレートなどが挙げられる。

<ハロゲン基処理法>

本発明では、ビニル系重合体 (I) の末端ハロゲンを、オキシアニオン化合物で置換することにより、末端ハロゲン基を除去する。オキシアニオン化合物を用いた処理では、エステル結合やエーテル結合が導入されるのみであるから、得ら

れた重合体に特有の物性を変化させることなく、金属の腐食や貯蔵安定性などのハロゲンに起因する問題を解消することができる。更に、オキシアニオン化合物による処理は、非常におだやかな条件で進行が可能であることから、重合体を持つ他の官能基を消費したり、重合体主鎖を分解したりして、重合体が有する特性の劣化を引き起こすことがないという利点も持つ。以下にオキシアニオン化合物による置換法について詳述する。

オキシアニオン化合物については、上述したものを用いることができる。

オキシアニオン化合物の調製方法としては、限定はされないが、メタノール、エタノール、ブタノール等のアルコール類；酢酸、安息香酸等のカルボン酸類から調製することができる。

上記前駆体を塩基と作用させることによって、オキシアニオン化合物を調製することができる。上記塩基としては各種のものを使用できる。例示すると、ナトリウムメトキシド、カリウムメトキシド、リチウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムエトキシド、リチウムエトキシド、ナトリウム-*tert*-ブトキシド、カリウム-*tert*-ブトキシド、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸水素ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム、メチルリチウム、エチルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム、リチウムジイソプロピルアミド、リチウムヘキサメチルジシラジド；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン等のアルキルアミン；テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン等のポリアミン；ピリジン、ピコリン等のピリジン系化合物等が挙げられる。上記塩基の使用量は、上記前駆体に対して、0.5～5当量、好ましくは0.8～1.2当量である。

上記前駆体と上記塩基を反応させる際に用いられる溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒；アセトニトリル、

プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒等が挙げられる。これらは、単独又は2種以上を混合して用いることができる。

上記オキシアニオン化合物の具体的な製法について、更に説明する。例えば、前駆体として、*o*-、*m*-、 $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ を使用する場合であれば、不活性ガス雰囲気下の反応容器に、塩基、例えば、カリウム-*tert*-ブトキシドを仕込み、ジメチルアセトアミド等の溶媒中で懸濁分散させる。この分散液中に上記メチルフェノールを等モル加え、室温 $\sim 70^\circ\text{C}$ で30分 \sim 1時間反応させることにより、酸性プロトンがカリウムに置換されたオキシアニオン化合物が得られる。

M^+ が4級アンモニウムイオンであるオキシアニオン化合物は、上記前駆体にアルキルアミン又はピリジン系化合物を直接作用させることにより得られるが、上記のような方法で M^+ がアルカリ金属イオンであるものを調製し、これに4級アンモニウムハライドを作用させることによっても得られる。上記4級アンモニウムハライドとしては、テトラメチルアンモニウムハライド、テトラエチルアンモニウムハライド、トリメチルベンジルアンモニウムハライド、トリメチルドデシルアンモニウムハライド、テトラブチルアンモニウムハライド等が例示される。

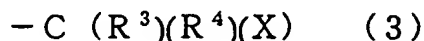
なお、本発明のオキシアニオン化合物は、オキシアニオン基以外の官能基を有さないものであることが好ましい。さらに、オキシアニオン化合物は、架橋性官能基〔すなわち重合体(I)とオキシアニオン化合物との反応により得られた重合体の、その後の架橋反応に関与する基〕を有さないものであることが好ましい。

上記のような方法で調整されるオキシアニオン化合物を、既に述べた製造法により得られたビニル系重合体(I)と反応させることにより、ハロゲンを重合体中より除去することができる。

ハロゲン基をオキシアニオン化合物で処理する時の反応条件としては特に限定はされないが、溶媒として極性溶媒を用いることが好ましい。限定はされないが、アミド系溶媒が好ましく、*N,N*-ジメチル酢酸アミド(DMAc)、*N,N*-

ジメチルギ酸アミド (DMF) が好ましい。反応温度としては、限定はされないが、室温から 200℃ で実施でき、更に 50℃ から 150℃ が好ましい。オキシアニオン化合物の使用量は、ハロゲン基に対して、1～5 当量であり、好ましくは 1～2 当量、さらに好ましくは 1～1.2 当量である。

- 5 ハロゲン基としては、一般式 3 ;



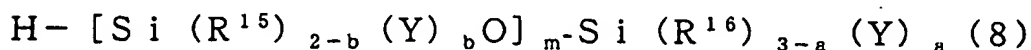
(式中、 R^3 及び R^4 は、同一又は異なって、ビニル系モノマーの重合性炭素-炭素二重結合基に結合した基に由来する水素原子、又は、1 価の有機基を表す。X は、塩素、臭素又はヨウ素を表す。)

- 10 で表されるハロゲン基よりも、原子移動ラジカル重合において、重合中あるいは重合終点において、重合性の低いオレフィン化合物を添加し、重合体末端に該オレフィンが付加して生成したハロゲン基の方が反応性が低く、より厳しい条件、例えば、高温や過剰量のオキシアニオンの使用等が必要になる。本発明の特徴としては、このような反応性の低いハロゲン基も処理できることが挙げられる。

- 15 <シリル化>

本発明においてハロゲン基を処理した重合体で、アルケニル基を有するものは、架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物を付加させて架橋性シリル基を有するビニル系重合体にすることが可能であり、本発明の方法によりハロゲン基を処理しておくことにより、生成する架橋性シリル基を有するビニル系重合体の貯蔵
20 安定性を改善することができる。

上記架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物としては特に限定されず、代表的なものを示すと、一般式 (8) で表される化合物が例示される。



- 〔式中、 R^{15} 及び R^{16} は、同一若しくは異なって、炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 6～20 のアリール基、炭素数 7～20 のアラルキル基、又は、 (R') ₃ SiO- (R' は、炭素数 1～20 の 1 価の炭化水素基であって、3 個の R' は、同一であってもよく、異なってもよい。) で示されるトリオルガノシロキシ基を表す。 R^{15} 又は R^{16} が 2 個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。Y は、水酸基又は加水分解性基を表し、2 個以上存在する
25

とき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。aは0、1、2又は3を表す。bは、0、1又は2を表す。mは、0～19の整数を表す。ただし、 $a + mb \geq 1$ であることを満足するものとする。]

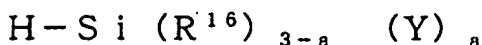
- 上記Yで示される加水分解性基としては特に限定されず、従来公知のものを用いることができ、具体的には、水素、ハロゲン、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基等が挙げられる。なかでも、加水分解性がマイルドで取り扱いやすいという点から、アルコキシ基が好ましい。上記Yである加水分解性基及び／又は水酸基は、1個のケイ素原子に1～3個の範囲で結合することができる。また、 $a + mb$ 、すなわち、加水分解性基及び／又は水酸基の総和は、1～5の範囲が好ましい。加水分解性基が1個のケイ素原子に2個以上結合するときは、それらは同一であっても、異なってもよい。上記ヒドロシラン化合物を構成するケイ素原子は、1個でもよく、2個以上であってもよいが、シロキサン結合により連結されたケイ素原子の場合には20個程度までであってもよい。
- 15 本明細書中、架橋性シリル基とは、上述の基Yの結合したシリル基を指し、水酸基、又は、加水分解性基が加水分解して生じた水酸基により、 $-Si-O-Si-$ 架橋を形成することができる。

- 上記一般式(8)における R^{15} 及び R^{16} の具体例としては、例えば、メチル基やエチル基等のアルキル基；シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基等のアリール基；ベンジル基等のアラルキル基； R' がメチル基やフェニル基等である $(R')_3SiO-$ で示されるトリオルガノシリル基等が挙げられる。
- 20

- 上記一般式(8)で表されるヒドロシラン化合物の具体例としては、 $HSiCl_3$ 、 $HSi(CH_3)Cl_2$ 、 $HSi(CH_3)_2Cl$ 、 $HSi(OCH_3)_3$ 、 $HSi(CH_3)(OCH_3)_2$ 、 $HSi(CH_3)_2OCH_3$ 、 $HSi(OC_2H_5)_3$ 、 $HSi(CH_3)(OC_2H_5)_2$ 、 $HSi(CH_3)_2OC_2H_5$ 、 $HSi(OC_3H_7)_3$ 、 $HSi(C_2H_5)(OCH_3)_2$ 、 $HSi(C_2H_5)_2OCH_3$ 、 $HSi(C_6H_5)(OCH_3)_2$ 、 $HSi(C_6H_5)_2(OCH_3)$ 、 $HSi(CH_3)(OC(O)CH_3)_2$ 、 $HSi(CH_3)_2O-[Si(CH_3)_2O]_2-Si(CH_3)(OCH_3)_2$ 、 $HSi(CH_3)[O-N=C(CH_3)_2]_2$ (各式中、 C_6H_5
- 25

は、フェニル基である。)等が挙げられる。

上記一般式(8)のヒドロシラン化合物のなかでも、特に、一般式：



(式中、 R^{16} 、 Y 及び a は上記と同じ。)で表されるヒドロシラン化合物が、入

5 手容易な点から好ましい。

上記加水分解性シリル基を主鎖末端に有するビニル系重合体は、後に詳述する方法で製造することができる。

上記架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物を、主鎖末端にアルケニル基を有するビニル系重合体に付加させる際には、ヒドロシリル化触媒が使用される。

10 このヒドロシリル化触媒としては特に限定されず、有機過酸化物やアゾ化合物等のラジカル開始剤、及び、遷移金属触媒等が挙げられる。

上記ラジカル開始剤としては特に限定されず、各種のものをを用いることができる。例示するならば、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-
15 ブチルペルオキシ)-3-ヘキシン、ジクミルペルオキシド、*t*-ブチルクミルペルオキシド、 α , α' -ビス(*t*-ブチルペルオキシ)イソプロピルベンゼンのようなジアルキルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、*p*-クロロベンゾイルペルオキシド、*m*-クロロベンゾイルペルオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド等のジアシルペルオキシド；過安
20 息香酸-*t*-ブチル等の過酸エステル；過ジ炭酸ジイソプロピル、過ジ炭酸ジ-2-エチルヘキシル等のペルオキシジカーボネート；1, 1-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、1, 1-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン等のペルオキシケタール等が挙げられる。

また、上記遷移金属触媒としては特に限定されず、例えば、白金単体、アルミ
25 ナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に白金固体を分散させたもの、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体、白金-オレフィン錯体、白金(0)-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体等が挙げられる。白金化合物以外の触媒の例としては、 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 、 RhCl_3 、 RuCl_3 、 IrCl_3 、 FeCl_3 、 AlCl_3 、 $\text{PdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 NiCl_2 、 T

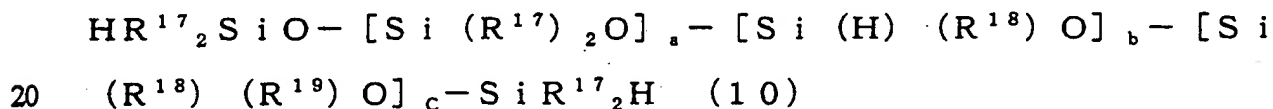
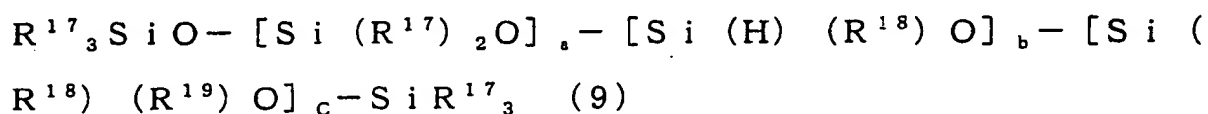
i C 1₄等が挙げられる。これらの触媒は単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもかまわない。

<付加型硬化>

本発明のアルケニル基を主鎖末端に有するビニル系重合体より、これを主剤と
5 する硬化性組成物を得ることができる。すなわち、本発明の硬化性組成物は、(A) 本発明のアルケニル基を主鎖末端に有するビニル系重合体、及び、(B) ヒドロシリル基含有化合物を含有するものである。

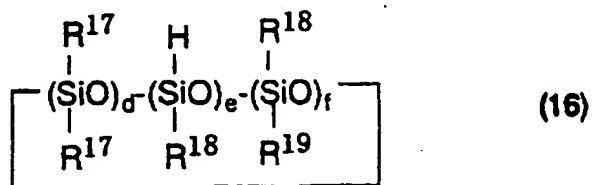
(A) 成分のビニル系重合体は、単独で用いてもよく、また、2種類以上を混合して用いてもよい。(A) 成分の分子量としては特に限定されず、500~1
10 00000の範囲にあるのが好ましく、3000~50000の範囲にあるのがより好ましい。500以下であると、ビニル系重合体の本来の特性が発現されにくく、100000以上であると、非常に高粘度又は溶解性が低くなり、取り扱いが困難になる。

(B) 成分のヒドロシリル基含有化合物としては特に限定されず、各種のもの
15 を用いることができる。すなわち、下記一般式(9)又は(10)で表される鎖状ポリシロキサン；



(式中、R¹⁷及びR¹⁸は、同一若しくは異なって、炭素数1~6のアルキル基、又は、フェニル基を表す。R¹⁹は、炭素数1~10のアルキル基又は炭素数7~10のアラルキル基を表す。aは、0~100の整数を表す。bは、2~100の整数を表す。cは、0~100の整数を表す。)、及び、

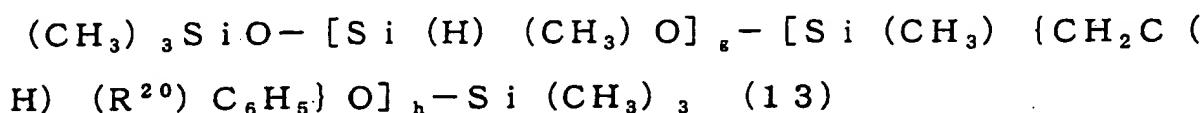
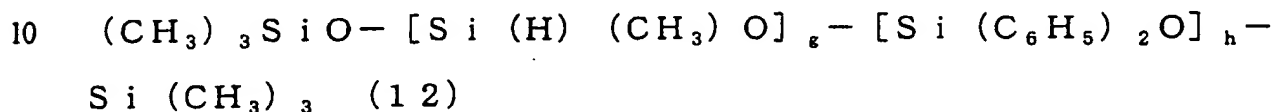
25 下記一般式(11)で表される環状ポリシロキサン；



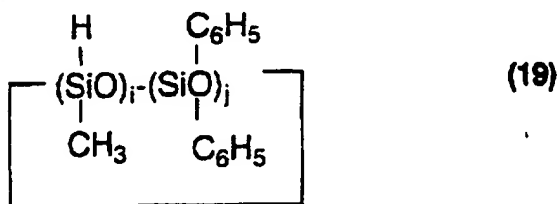
(式中、R¹⁷及びR¹⁸は、炭素数1~6のアルキル基、又は、フェニル基を表す。

R¹⁹は、炭素数1～10のアルキル基又は炭素数7～10のアラルキル基を表す。
dは、0～8の整数を表す。eは、2～10の整数を表す。fは、0～8の整数を表す。なお、d、e及びfは、 $3 \leq d + e + f \leq 10$ を満たす。)を用いることができる。

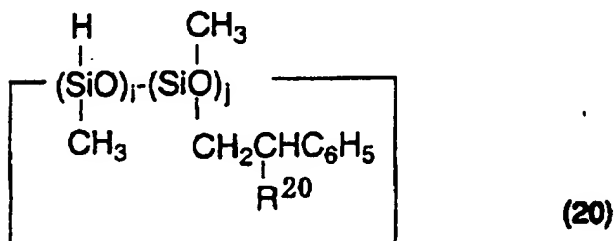
- 5 これらは単独で用いても2種以上を混合して用いてもかまわない。これらのポリシロキサンの中でも、ビニル系重合体との相溶性の観点から、フェニル基を有するポリシロキサンが好ましい。このような化合物の例として、下記一般式(12)又は(13)で表される鎖状ポリシロキサン、及び、下記一般式(14)又は(15)で表される環状ポリシロキサンが挙げられる。



- (式中、R²⁰は、水素又はメチル基を表す。gは、2～100の整数を表す。hは、0～100の整数を表す。C₆H₅は、フェニル基である。)
- 15



20



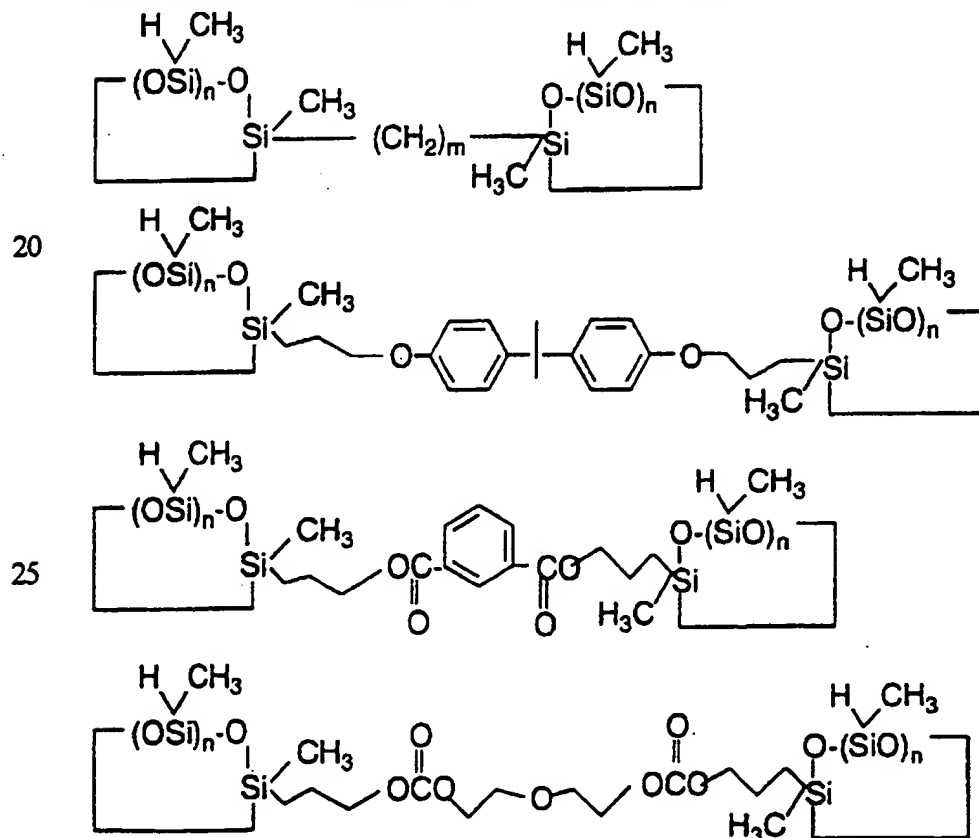
25

(式中、R²⁰は、水素又はメチル基を表す。iは、2～10の整数を表す。jは、0～8の整数を表す。なお、i及びjは、 $3 \leq i + j \leq 10$ の関係を満たす。C₆H₅は、フェニル基である。)

更に、(B)成分のヒドロシリル基含有化合物として、上記一般式(9)～(

15) で表されるポリシロキサンに対して、分子中に2個以上のアルケニル基を有する低分子化合物を、反応後にも一部のヒドロシル基が残るようにして付加反応させて得られる化合物を用いることもできる。上記の2個以上のアルケニル基を有する低分子化合物としては、各種のものを用いることができる。例示する
 5 ならば、1, 4-ペンタジエン、1, 5-ヘキサジエン、1, 6-ヘプタジエン、1, 7-オクタジエン、1, 8-ノナジエン、1, 9-デカジエン等の炭化水素系化合物；O, O'-ジアリルビスフェノールA、3, 3'-ジアリルビスフェノールA等のエーテル系化合物；ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート、トリアリルトリメリテート、テトラアリルピロメリテート等のエステル系化合物
 10 ；ジエチレングリコールジアリルカーボネート等のカーボネート系化合物等が挙げられる。

このような化合物は、ヒドロシル化触媒の存在下、上記一般式(14)～(20)のポリシロキサンに対して、少量の上記アルケニル基含有低分子化合物をゆっくり滴下することにより得られる。このような化合物のうち、原料の入手容
 15 易性、過剰に用いたヒドロシル基含有化合物の除去のしやすさ、及び、(A)成分であるビニル系重合体への相溶性を考慮して、下記のものが好ましい。



(n は、2、3又は4である。 m は、5～10の整数である。)

本発明の硬化性組成物において、ビニル系重合体(A)とヒドロシリル基含有化合物(B)は、任意の割合で混合することができるが、硬化性の面から、アルケニル基とヒドロシリル基のモル比が、0.2～5の範囲にあることが好ましく、
5 0.4～2.5であることがより好ましい。モル比が5以上になると、硬化が不十分でべとつきのある強度の小さい硬化物しか得られず、また、0.2より小さいと、硬化後も硬化物中に活性なヒドロシリル基が大量に残るので、クラックやポイドが発生し、均一で強度のある硬化物が得られない。

成分(A)と成分(B)との硬化反応は、2成分を混合して加熱することにより進行するが、反応をより迅速に進めるために、ヒドロシリル化触媒を更に添加してもよい。このようなヒドロシリル化触媒としては特に限定されず、既に述べたものを全て用いることができる。触媒量としては特に制限はないが、(A)成分のアルケニル基1molに対し、 $10^{-1} \sim 10^{-8}$ molの範囲で用いるのが好ましく、より好ましくは $10^{-3} \sim 10^{-6}$ molの範囲である。 10^{-8} molより
15 少ないと硬化が十分に進行しない。また、ヒドロシリル化触媒は高価であるので、 10^{-1} mol以上は用いないのが好ましい。

上記硬化性組成物において、2成分(A)及び(B)と、必要に応じて上記ヒドロシリル化触媒とを混合し硬化させれば、発泡等の現象を伴わずに、深部硬化性の優れた均一な硬化物を得ることができる。硬化条件については特に限定されず、一般に0℃～200℃、好ましくは30℃～150℃で、10秒～24時間硬化するのがよい。特に、80℃～150℃の高温では10秒～1時間程度の短時間で硬化するものも得られる。硬化物の性状は、用いる(A)ビニル系重合体及び(B)ヒドロシリル基含有化合物の主鎖骨格や分子量に依存するが、ゴム状のものから樹脂状のものまで幅広く作成することができる。上記硬化性組成物から得られる硬化物の具体的な用途を挙げるならば、シーリング材、接着剤、粘着材、弾性接着剤、塗料、粉体塗料、発泡体、電気電子用ポッティング材、フィルム、ガスケット、各種成形材料、人工大理石等である。
25

<縮合型硬化性組成物>

本発明においては、上記の架橋性シリル基を有するビニル系重合体を主成分と

する硬化性組成物を調製することもできる。本発明の方法によりハロゲン基を処理することにより、該硬化性組成物の貯蔵安定性が改善でき、また、該硬化性組成物と接触する各種素材（特に金属、さらには電気電子材料用途）の腐食を防止することができる。

- 5 この硬化性組成物においては、主成分である架橋性シリル基を主鎖末端に有するビニル系重合体を、単独で用いても、また、2種類以上を混合して用いてもよい。その分子量については特に制限はないが、500～100000の範囲にあるのが好ましく、3000～50000の範囲がより好ましい。分子量が500以下であると、架橋性シリル基を主鎖末端に有するビニル系重合体の本来の特性
10 が発現されにくく、また、100000以上であると、ハンドリングが困難になる。

架橋性シリル基を主鎖末端に有するビニル系重合体は、水分と接触すると、架橋反応により3次元化して硬化する。加水分解速度は、温度、湿度、及び、架橋性シリル基の種類により変化するので、使用条件に応じて適切な架橋性シリル基
15 を選択しなければならない。また、架橋性シリル基を主鎖末端に有するビニル系重合体の保存の際には、水分との接触を可能な限り断つ必要がある。

上記硬化性組成物の硬化反応を促進するために、硬化触媒を添加してもよい。触媒としては、アルキルチタン酸塩、有機ケイ素チタン酸塩；オクチル酸錫、ジブチル錫ジラウレート等のカルボン酸の金属塩；ジブチルアミン-2-エチルヘ
20 キソエート等のアミン塩等が挙げられ、また、他の酸性触媒及び塩基性触媒も使用しうる。その使用量としては特に制限はないが、架橋性シリル基を主鎖末端に有するビニル系重合体に対し、0.01～5重量%用いるのが好ましい。

主成分である架橋性シリル基を主鎖末端に有するビニル系重合体に、必要に応じて上記硬化触媒を混合し硬化させれば、均一な硬化物を得ることができる。硬化
25 条件としては特に限定されず、一般に0～100℃、好ましくは10～50℃で1時間～1週間程度である。硬化物の性状は、用いる重合体の主鎖骨格や分子量に依存するが、ゴム状のものから樹脂状のものまで幅広く作成することができる。

上記硬化物の具体的な用途を挙げるならば、シーリング材、接着剤、粘着材、

弾性接着剤、塗料、粉体塗料、発泡体、電気電子用ポッティング材、フィルム、ガスケット、各種成形材料、人工大理石等である。

発明を実施するための最良の形態

- 5 以下に、この発明の具体的な実施例を比較例と併せて説明するが、この発明は、下記実施例に限定されない。

 下記実施例および比較例中「部」および「%」は、それぞれ「重量部」および「重量%」を表す。

- 10 下記実施例中、「数平均分子量」および「分子量分布（重量平均分子量と数平均分子量の比）」は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いた標準ポリスチレン換算法により算出した。ただし、GPCカラムとしてポリスチレン架橋ゲルを充填したもの（shodex GPC K-804；昭和電工（株）製）、GPC溶媒としてクロロホルムを用いた。

- 15 （製造例1）（アルケニル基およびハロゲン基の両方を併せ持つビニル系重合体の製造例）

- 還流管および攪拌機付きの2Lのセパラブルフラスコに、CuBr（8.4g、58.5mmol）を仕込み、反応容器内を窒素置換した。アセトニトリル（112mL）を加え、オイルバス中70℃で30分間攪拌した。これにアクリル酸
20 ブチル（200g）、2,5-ジブromoアジピン酸ジエチル（35.1g、97.5mmol）、ペンタメチルジエチレントリアミン（1.0mL、0.84g、4.9mmol）（これ以降トリアミンと表す）を加え、反応を開始した。70℃で加熱攪拌しながら、アクリル酸ブチル（800g）を2.5時間掛けて連続的に滴下した。アクリル酸ブチルの滴下途中にトリアミン（1.0mL）を追加
25 した。反応開始より4.5時間経過後に1,7-オクタジエン（144mL、107g、975mmol）を加え、引き続き70℃で19時間加熱攪拌した。

 反応混合物をトルエンで希釈し、活性アルミナカラムを通した後、揮発分を減圧留去することによりアルケニル基末端重合体（重合体[1]）を得た。重合体[1]の数平均分子量は13300、分子量分布は1.29であった。

重合体〔1〕中に含まれる臭素量は元素分析の結果、1.1%であった。

(実施例1) (Br処理例)

還流管付2L丸底フラスコに、重合体〔1〕(500g)、安息香酸カリウム
5 (24g)、N,N-ジメチル酢酸アミド(500mL)を仕込み、窒素気流下
70℃で11時間加熱攪拌した。減圧留去によりN,N-ジメチル酢酸アミドを
除去した後、トルエンで希釈した。トルエンに不溶な固体分(KBrおよび余剰
な安息香酸カリウムを活性アルミナガラムで濾過した。ろ液の揮発分を減圧留去
することにより重合体〔2〕を得た。

10 重合体〔2〕中に含まれる臭素量は元素分析の結果、0.1%であった。

(実施例2) (重合体精製例)

還流管付2L丸底フラスコに、重合体〔2〕(500g)、珪酸アルミ(50
g、協和化学製、キョーワード700PEL)、トルエン(1.5L)を仕込み、
15 窒素気流下100℃で3時間加熱攪拌した。珪酸アルミを濾過により除去した後、
ろ液のトルエンを減圧留去することにより重合体〔3〕を得た。

(実施例3) (アルケニル基のシリル化反応)

Br除去された重合体として重合体〔3〕を使用した。1L耐圧反応容器に重
20 合体〔3〕(315g)、ジメトキシメチルヒドロシラン(14.9mL、0.
12mol)、オルトギ酸ジメチル(4.4mL、0.04mmol)、および
0価白金の1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジビニルジシロキサン錯体
を仕込んだ。ただし、白金触媒の使用量は、重合体のアルケニル基に対してモル
比で 5×10^{-4} 当量とした。反応混合物を100℃で1時間加熱した。混合物の
25 揮発分を減圧留去することにより、シリル基末端重合体(重合体〔4〕)を得た。
重合体〔1〕のアルケニル基は完全に消失し、シリル化されたことを¹H NMR
分析により確認した。

重合体〔4〕を容器中に25℃で1週間放置したが、ゲル化せず流動性を保持
した。すなわち、重合体中の臭素基を処理することにより貯蔵安定性が改善され

た。

(比較例 1)

実施例 2 において重合体 [2] の代わりに、Br 除去されていない重合体として重合体 [1] を使用した。重合体 [2] の代わりに重合体 [1] を使用する以外は同様にして、重合体 [5] を得た。

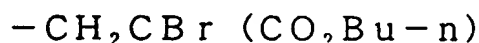
(比較例 2)

実施例 3 において、重合体 [3] の代わりに重合体 [5] を使用する以外は同様に、アルケニル基のシリル化を行い、シリル基末端重合体 (重合体 [6]) を得たが、重合体 [6] は単離直後にゲル化した。

(製造例 2)

還流管および攪拌機付きの 2 L のセパラブルフラスコに、CuBr (22.4 g、156 mmol) を仕込み、反応容器内を窒素置換した。アセトニトリル (112 mL) を加え、オイルバス中 70℃ で 30 分間攪拌した。これにアクリル酸ブチル (200 g)、2-ブロモプロピオン酸メチル (86.9 g、520 mmol)、ペンタメチルジエチレントリアミン (0.19 mL、0.18 g、1.0 mmol) (これ以降トリアミンと表す) を加え、反応を開始した。70℃ で加熱攪拌しながら、アクリル酸ブチル (800 g) を 150 分間掛けて連続的に滴下した。重合途中にトリアミン (1.8 mL) を分割追加した。反応開始より 520 分経過後に重合を終了した。

反応混合物をトルエンで希釈し、活性アルミナカラムを通した後、揮発分を減圧留去することにより片末端に下式で示される Br 基を有するポリ (アクリル酸ブチル) 重合体 (重合体 [7]) を得た。重合体 [7] の数平均分子量は 2600、分子量分布は 1.21 であった。



(実施例 4)

還流管および攪拌機付きの2 Lのセパラブルフラスコに、重合体〔7〕（940 g）、酢酸カリウム（73.5 g）、N，N－ジメチル酢酸アミド（800 mL）を仕込み、窒素気流下70℃で3時間加熱攪拌した。減圧留去によりN，N－ジメチル酢酸アミドを除去した後、トルエンで希釈した。トルエンに不溶な固体分（KBrおよび余剰な酢酸カリウムを活性アルミナカラムで濾過した。ろ液の揮発分を減圧留去することにより重合体〔8〕を得た。

（実施例5）

実施例3と同様にして製造されたシリル基末端重合体（ $M_n = 23300$ 、分子量分布は1.39、50 g）、重合体〔8〕（25 g）に老化防止剤（イルガノックス1010、チヌピン213：チバスペシャリティケミカルズ）各0.5 g、脱水剤（A-171：日本ユニカー製）0.5 g、硬化剤（U-220：日東化成製）1 gを脱水混合したものを50℃で保存した。4週間後でもゲル化せず、安定であった。

15

（比較例3）

実施例5において、重合体〔8〕の代わりに重合体〔7〕を用いたものを50℃で保存したところ、4週間後にはゲル化してしまった。

20 （製造例3）（共重合体の製造）

還流管および攪拌機付きの10 Lのセパラブルフラスコに、CuBr（36.02 g、0.2511 mol）を仕込み、反応容器内を窒素置換した。アセトニトリル（618 mL）を加え、オイルバス中70℃で15分間攪拌した。これにアクリル酸ブチル（360 mL、2.51 mol）、アクリル酸エチル（500 mL、4.62 mol）、アクリル酸2－メトキシエチル（375 mL、2.91 mol）、2，5－ジブromoアジピン酸ジエチル（150.68 g、0.419 mol）、ペンタメチルジエチレントリアミン（2.18 mL、1.81 g、10.46 mmol）（これ以降トリアミンと表す）を加え、反応を開始した。70℃で加熱攪拌しながら、アクリル酸ブチル（1440 mL）、アクリル酸エ

25

チル (2002 mL)、アクリル酸 2-メトキシエチル (1498 mL) の混合液を 210 分かけて連続的に滴下した。モノマーの滴下途中にトリアミン (7.63 mL、6.33 g、36.5 mmol) を追加した。反応開始より 330 分経過後に 1, 7-オクタジエン (1236 mL、922 g、8.37 mol)、
5 トリアミン (26.16 mL、21.71 g、0.125 mol) を加え、引き続き 70℃ で 250 分加熱攪拌した。

反応混合物をトルエンで希釈し、活性アルミナカラムを通した後、揮発分を減圧留去することによりアルケニル基末端共重合体 {アルケニル末端ポリ (アクリル酸ブチル、アクリル酸エチル、アクリル酸メトキシエチル) の共重合体 : 共重合体 [9] } を得た。
10

(実施例 6)

還流管付 10 L セパラブルフラスコに、共重合体 [9] (2.87 kg)、酢酸カリウム (79.57 g)、N, N-ジメチル酢酸アミド (2.9 L) を仕込み、窒素気流下 100℃ で 12 時間加熱攪拌した。加熱減圧下で N, N-ジメチル酢酸アミドを除去した後、トルエンで希釈した。トルエンに不溶な固体分 (KBr および余剰な酢酸カリウム) を活性アルミナカラムで濾過した。ろ液の揮発分を減圧留去することにより共重合体 [10] を得た。
15

還流管付 10 L セパラブルフラスコに、共重合体 [10] (2.87 kg)、
20 酸性珪酸アルミ (143 g、協和化学製、キョーワード 700 SL)、塩基性珪酸アルミ (143 g、協和化学製、キョーワード 500 SH)、トルエン (5.2 L) を仕込み、窒素気流下 100℃ で 7 時間加熱攪拌した。珪酸アルミを濾過により除去した後、ろ液のトルエンを減圧留去することによりビニル基末端共重合体 (共重合体 [11]) を得た。得られた共重合体の数平均分子量は GPC 測定 (ポリスチレン換算) により 18000、分子量分布は 1.24 であった。共
25 重合体 1 分子あたりに導入された平均のビニル基の数を ^1H NMR 分析により求めたところ、2.2 個であった。

(実施例 7) (付加型硬化)

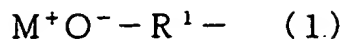
- 実施例6で得られた共重合体〔3〕20gに、硬化剤として鎖状シロキサン（分子中に平均5個のヒドロシリル基と平均5個の α -メチルスチレン基を含有する：Si-H基量 3.70mmol/g）1.54gを混合した。この混合物に対し、硬化触媒としてビス（1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン）白金錯体触媒（ 1.32×10^{-5} mmol/ μ l、キシレン溶液）を加え、均一混合した。このようにして得られた硬化性組成物を150℃のオープン内で加熱すると、速やかに硬化して、ゴム状の硬化物が得られた。
- 5

産業上の利用の可能性

- 10 本発明によれば、ビニル系重合体末端のハロゲン基を容易に処理することができる。これにより、重合体自身、あるいは、該重合体を含有する硬化性組成物の貯蔵安定性を改善したり、反応装置や該重合体と接触する各種材料の腐食を防止することができる。特に、架橋性シリル基を有する重合体の貯蔵安定性が大きく改善できる。

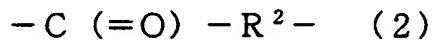
請求の範囲

1. ハロゲン基を有するビニル系重合体 (I) をオキシアニオン化合物により処理して、重合体中のハロゲン含有量を低減させることを特徴とする、ビニル系重合体の製造方法。
2. ビニル系重合体 (I) が、分子鎖末端に、ハロゲン基を有するものである請求項 1 記載の製造方法。
3. ビニル系重合体 (I) が、末端構造中に、ハロゲン基に加えて、ハロゲン基以外の官能基を更に有するものである請求項 1 記載の製造方法。
4. ビニル系重合体 (I) の末端構造中の官能基が、アルケニル基、水酸基、シリル基、アミノ基、エポキシ基からなる群より選ばれるものである請求項 3 記載の製造方法。
5. ビニル系重合体 (I) の末端構造中の官能基が、アルケニル基である請求項 4 記載の製造方法。
6. ビニル系重合体 (I) が、アルケニル基を末端構造中に有する場合に、オキシアニオン化合物によるハロゲン基の除去を実施した後、架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物を上記アルケニル基に付加させる請求項 5 記載の製造方法。
7. オキシアニオン化合物が、オキシアニオン基以外に官能基を有さないものである請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の製造方法。
8. オキシアニオン化合物が、一般式 1 で表わされる基を有するものである請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の製造方法。



(式中、 R^1 は、1個以上のエーテル結合又はエステル結合を含んでいてもよい有機基を表す。 M^+ は、アルカリ金属イオン又は4級アンモニウムイオンを表す。)

- 5 9. 一般式1において、 R^1 が、下記一般式2で表される有機基である請求項8記載の製造方法。



(式中、 R^2 は、1個以上のエーテル結合若しくはエステル結合を含んでいてもよい有機基を表す。)

10

10. 一般式1または2において、 R^1 または R^2 が、1価あるいは2価の有機基である請求項8または9に記載の製造方法。

11. 一般式2において、 R^2 が芳香族系基である請求項9または10記載の製造方法。

12. 一般式1において、 M^+ がカリウムイオンである請求項8～11のいずれか一項に記載の製造方法。

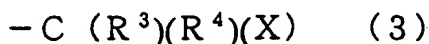
- 20 13. オキシアニオン化合物は、アルコキシド塩、フェノキシド塩及びカルボキシレート塩からなる群より選択される少なくとも1種の塩であり、その対イオンが、アルカリ金属イオン又は4級アンモニウムイオンである請求項1～7のいずれか一項に記載の製造方法。

- 25 14. オキシアニオン化合物は、1価又は2価のカルボキシレート塩である請求項13記載の製造方法。

15. オキシアニオン化合物は、安息香酸類又は酢酸のいずれかに由来するものである請求項13記載の製造方法。

16. ビニル系重合体 (I) が、原子移動ラジカル重合により製造されたものである請求項 1 ~ 15 のいずれか一項に記載の製造方法。

- 5 17. ビニル系重合体 (I) の末端のハロゲン基が、一般式 3 で表わされる構造である請求項 16 記載の製造方法。



- (式中、 R^3 及び R^4 は、同一又は異なって、前記重合体を構成するビニル系モノマーの重合性炭素-炭素二重結合基に結合した基に由来する、水素原子又は 1 価の有機基を表す。X は、塩素、臭素又はヨウ素を表す。)
- 10

18. ビニル系重合体 (I) の末端のハロゲン基が、原子移動ラジカル重合において、重合中あるいは重合終点において、重合性の低いオレフィン化合物を添加し、重合体末端に該オレフィンが付加して生成したハロゲン基である請求項 15 6 記載の製造方法。

19. ビニル系重合体 (I) の主鎖が (メタ) アクリル系重合体である請求項 1 ~ 18 のいずれか一項に記載の製造方法。

- 20 20. ビニル系重合体 (I) の主鎖がアクリル系重合体である請求項 19 に記載の製造方法。

21. ビニル系重合体 (I) の主鎖がスチレン系重合体である請求項 1 ~ 18 のいずれか一項に記載の製造方法。

25

22. ビニル系重合体 (I) のゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) の比 (M_w/M_n) が、1.8 未満の値である請求項 1 ~ 21 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

23. ビニル系重合体 (I) の数平均分子量が、500～100000の範囲にある請求項1～22のいずれか1項に記載の製造方法。

24. 請求項1～23のいずれか1項に記載の製造方法によって製造されうる
5 ビニル系重合体。

25. 請求項24記載のビニル系重合体の内で、末端構造中に架橋性シリル基を有する重合体を含有することを特徴とする硬化性組成物。

10 26. 請求項24記載のビニル系重合体の内で、末端構造中にアルケニル基を有する重合体 (A)、及び、ヒドロシリル基含有化合物 (B) を含有することを特徴とする硬化性組成物。

DERWENT-ACC-NO: 1992-211565

DERWENT-WEEK: 199226

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Hydroxyl gp. terminated telechelic polymers prodn. - by polymerising monomers with halogen cpds. in presence of initiators and converting halogen end gps. to hydroxy

PRIORITY-DATA: 1990JP-0255508 (September 25, 1990)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES
MAIN-IPC			
JP 04132706 A	May 7, 1992	N/A	013 C08F 008/12

INT-CL (IPC): C08F008/12, C08F008/32 , C08F008/42

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 04132706A

BASIC-ABSTRACT:

OH gp.-end telechelic polymers are produced by polymerising (a) monomers in amts. of 0.01-10 times mole to (b) halogen cpds. of formula $R_1X_1X_2$ (I) in the presence of (b) and (c) polymerisation initiators, and converting the end gp. of (d) halogen-end telechelic polymers to OH by replacement.

(R_1 = a 1-8C dihydric hydrocarbon gp; X_1, X_2 = Br or I).

Pref. replacement is hydrolysis in the presence of (e) basic catalysts, pref. cpds. contg. alkali metals. Replacement is performed between (d) and diol cpds. of formula HOR_2OH (II) and/or $HO-(R_2-O)_n-H$ (III) in the presence of (e). (R_2 = opt. substd. 1 - 18 C dihydric hydrocarbon gp; n = an integer of 1-1000.

USE/ADVANTAGE - The telechelic polymers are useful for the mfr. of resins, paint, adhesive and sealant and as precursors for telechelic polymers for crosslinking age

⑫ 公開特許公報(A)

平4-132706

⑤ Int. Cl.⁵C 08 F 8/12
8/32
8/42

識別記号

MGH
MHL
MHU

庁内整理番号

8016-4 J
8016-4 J
8016-4 J

⑬ 公開 平成4年(1992)5月7日

審査請求 未請求 請求項の数 10 (全13頁)

⑭ 発明の名称 水酸基末端テレケリックポリマーの製法

⑮ 特 願 平2-255508

⑯ 出 願 平2(1990)9月25日

⑰ 発 明 者 松 永 俊 明 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会社中央研究所内

⑱ 発 明 者 吉 田 雅 年 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会社中央研究所内

⑲ 発 明 者 名 村 一 郎 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会社中央研究所内

⑳ 発 明 者 泉 林 益 次 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会社中央研究所内

㉑ 出 願 人 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

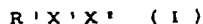
明 細 書

1 発 明 の 名 称

水酸基末端テレケリックポリマーの製法

2 特 許 請 求 の 範 囲

1. 一 般 式 (I)



(式中、 R^1 は $C_1 \sim C_{10}$ の2価の炭化水素基、 X^1 および X^2 はそれぞれ独立して臭素またはヨウ素である。)で表されるハロゲン化合物(a)、および重合開始剤(b)の存在下、該ハロゲン化合物(a)に対して0.01~10倍モル量の重合性単量体(c)を重合してハロゲン末端テレケリックポリマーを得、ついで該ハロゲン末端テレケリックポリマーの末端基を置換反応を利用して水酸基に変換することを特徴とする水酸基末端テレケリックポリマーの製法。

2. 置換反応が塩基性触媒(d)存在下の加水分解である請求項1に記載の製法。

3. 塩基性触媒(d)がアルカリ金属を含んでなる化合物である請求項2記載の製法。

4. 置換反応が塩基性触媒(e)存在下のハロゲン末端テレケリックポリマーと、一般式(II)



(式中、 R^2 は置換基を有しても良い $C_1 \sim C_{10}$ の2価の炭化水素基である。)

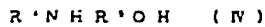
および/または一般式(III)



(式中、 R^2 は置換基を有しても良い $C_1 \sim C_{10}$ の2価の炭化水素基であり、 n は1~1000の整数である。)で表されるジオール化合物(f)である請求項1記載の製法。

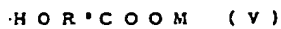
5. 塩基性触媒(e)がアルカリ金属を含んでなる化合物である請求項4記載の製法。

6. 置換反応がハロゲン末端テレケリックポリマーと、一般式(IV)



(式中、 R^1 は水素または $C_1 \sim C_{10}$ のアルキル基、 R^2 は $C_1 \sim C_{10}$ の2価の炭化水素基である。)で表される水酸基含有アミン化合物(g)との反応である請求項1記載の製法。

7. 水酸基含有アミン化合物(g)が2級アミン化合物である請求項6記載の製法。
8. 置換反応がハロゲン末端テレケリックポリマーと、一般式(V)



(式中、 R^3 は $C_1 \sim C_{10}$ の2価の炭化水素基、Mはアルカリ金属である。)で表される水酸基含有カルボン酸塩化合物(h)との反応である請求項1記載の製法。

9. 重合性単量体(c)がアクリル酸エステルおよび/またはメタクリル酸エステルを含んでなる請求項1記載の製法。
10. ハロゲン化合物(a)がヨウ素化合物である請求項1記載の製法。

がもつ特徴を充分に発揮させることができるという大きな利点をもつ。そのため、各種樹脂、塗料、接着剤、シーリング材などの原料として非常に有用である。その中でも水酸基末端テレケリックポリマーは、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂などの原料として工業的にも非常に有用である。現在、工業的に利用されているテレケリックポリマーとしてはポリエーテル系、ポリエステル系などが一般的であるが、耐候性、耐水性の悪さなどが欠点として残されている。一方、ビニル系テレケリックポリマーは工業的に合成することが容易ではなく、一部ポリブタジエンのテレケリックポリマーが知られているが、これはポリエーテル系、ポリエステル系のテレケリックポリマーの欠点を十分に解消したものではない。特に、ポリエーテル系およびポリエステル系テレケリックポリマーの持つ欠点はアクリル系テレケリックポリマーにより解決すると考えられるが、アクリル酸エステル類およびメタクリル酸エステル類などの極性重合性単量体を用いるテレケリック

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、それ自身末端反応性を有する重合体として、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、塗料、接着剤、シーリング材などの原料として大変有用であると共に、ビニル基、(メタ)アクリロイル基などの末端官能基を有するビニル系架橋剤などに容易に置換が可能である水酸基末端テレケリックポリマーの製法に関するものである。

(従来技術および本発明が解決しようとする問題点)

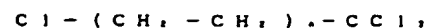
テレケリックポリマーは理想的にはその両末端に各1つずつの官能基を有しており、そのためポリウレタン樹脂やエポキシ樹脂などの各種樹脂原料として用いた場合、材料の物性を損なう未反応物がなく確実な樹脂精造のなかに組み込まれ、かつ、反応点間(架橋点間)距離が一定となり均一な精造をつくるため、テレケリックポリマー自身

ポリマーの工業的製法は現在まだ確立されていないのが現状である。

塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子は反応性に富む官能基であり、このようなハロゲン原子を重合体の両末端に有するハロゲン末端テレケリックポリマーを中間体とし、末端ハロゲン原子の加水分解、ジオール化合物または水酸基を有するアミン化合物、カルボン酸塩化合物などとの置換反応を利用することにより末端に水酸基を有するテレケリックポリマーを容易に合成することが可能である。

重合体の両末端にハロゲン原子を有するビニル系重合体をつくる手法として従来より、四塩化炭素などを連鎖移動剤とするテロメル化反応がある。

その代表的なものとして四塩化炭素を用いたエチレンの重合が挙げられる。この反応により得られた重合体は、



($n=1 \sim 10$)という構造をしており、両末端にハロゲン原子を有しているがその末端ハロゲン

原子の個数は1個、3個と不均一であり、加水分解反応や、ジオール化合物または水酸基を有するアミン化合物、カルボン酸塩化合物などとの置換反応を行っても、片方の末端にある3個のハロゲン原子のうち1個だけ反応したもの、2個反応したもの、3個とも反応したものと反応後の構造、が不均一になり、理想的なテレケリックポリマーを合成することはできない。

本発明の目的は、それ自身末端反応性を有する重合体として、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、塗料、接着剤、シーリング材などの原料として大実用でありながら、合成が煩雑かつ困難であった水酸基末端テレケリックポリマーをテロメル化反応により合成したハロゲン末端テレケリックポリマーを中間体とし、その末端ハロゲン原子を置換反応を利用して水酸基に変換することにより、容易かつ安価に製造する方法を提供することにある。

(問題を解決するための手段および作用)

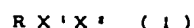
量体(c)を重合してハロゲン末端テレケリックポリマーを得、ついで該ハロゲン末端テレケリックポリマーを置換反応を利用して水酸基に変換することとを特徴とする水酸基末端テレケリックポリマーの製法に関するものである。

本発明に用いられる一般式(1)で表されるハロゲン化合物(a)としては、例えばジブロモエタン、1, 1-ジブロモエタン、1, 2-ジブロモエタン、1, 2-ジブロモプロパン、1, 3-ジブロモプロパン、1, 3-ジブロモブタン、1, 4-ジブロモブタン、1, 5-ジブロモペンタン、1, 6-ジブロモヘキサン、1, 7-ジブロモヘプタン、1, 8-ジブロモオクタン、1, 2-ジブロモエチレン、2, 3-ジブロモプロペン、ジヨードメタン、1, 1-ジヨードエタン、1, 2-ジヨードエタン、1, 2-ジヨードエチレン、ブロモヨードメタン、1-ブロモ-2-ヨードエタン、などが挙げられ、これらの1種または2種以上の混合物を使用することができる。

これらのうちで、ジヨードメタン、1, 1-ジ

本発明者らは、1分子中に真実および/またはよう需からなるハロゲン原子を2つ含む化合物、および重合開始剤の存在下、重合性単量体を重合させる方法により得られたハロゲン末端テレケリックポリマーの末端にある高反応性のハロゲン原子を加水分解またはジオール化合物もしくは水酸基を有するアミン化合物、カルボン酸塩化合物などと置換反応を行うことにより、該重合性単量体がアクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルなどの活性単量体などを含む場合においても水酸基末端テレケリックポリマーを容易かつ安価に合成できることを見だし、本発明に到達したのである。

即ち、本発明は一般式(1)



(式中、RはC₁〜C₈の2価の炭化水素基、X¹、X²はそれぞれ独立して真実またはヨウ素である。)で表されるハロゲン化合物(a)、および重合開始剤(b)の存在下、該ハロゲン化合物(a)に対して0.01〜10倍モル量の重合性単

ヨードエタン、1, 2-ジヨードエタン、1, 2-ジヨードエチレンなどのヨウ素化合物は連鎖移動定数が大きく、テロメル化の効率がよく、生成するテレケリックポリマーの末端ハロゲン官能基数(Fn(X))が高くなる(2.0に近づく)ので非常に好ましい。

また、本発明で用いられる重合性単量体(c)としては、例えばアクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ステアシル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、アクリル酸グリジル、アクリル酸2-N,N-ジメチルアミノエチルおよびその4級塩、ポリエチレンオキサイドのモノアクリル酸エステルなどのアクリル酸エステル類；メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸ステアシル、

メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸2-N,N-ジメチルアミノエチルおよびその4級塩、ポリエチレンオキサイドのモノメタクリル酸エステルなどのメタクリル酸エステル類；マレイン酸、無水マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステルおよびジアルキルエステル；フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステルおよびジアルキルエステル；スチレン、 α -メチルスチレン、メチルスチレン、クロルメチルスチレン、スチレンスルホン酸などのスチレン誘導体；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアрилマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミドなどのマレイミド誘導体；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのニトリル基含有重合性単量体類；アクリルアミド、メタクリルアミドなどのアミド基含有重合性単量体；酢酸ビニル、アロピオン酸ビニル、ヒバリン酸

ビニル、安息香酸ビニルなどのビニルエステル類；ブタジエン、イソプレンなどのジエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、アリルクロライド、アリルアルコールなどが挙げられ、これらの1種または2種以上の混合物で使用する事ができる。

これらのうちで、アクリル酸エステル類およびメタクリル酸エステル類を用いると、ポリエーテル系およびポリエステル系テレケリックポリマーでは得られない良好な耐候性や耐水性を持ったテレケリックポリマーが得られるので、アクリル酸エステル類および／またはメタクリル酸エステル類を必須に用いるのが好ましく、重合性単量体(c)中、50～100重量%の割合で用いるのがより好ましい。

重合性単量体(c)はハロゲン化合物(a)に対して0.01～10倍モルの量で用いなければならない。使用量が0.01倍モル未満となると、重合の進行が妨げられ重合率が低くなる。また、10倍モルを超えると連鎖移動が十分に起こらず、生成重合体の末端ハロゲン官能基数が低

くなる。好ましくは、0.1～5倍モルの範囲である。

重合開始剤(b)は従来から重合性単量体のラジカル重合に用いられるものであれば制限なく使用することができる。その使用量は得られるテレケリックポリマーの性状に応じて広い範囲とすることができるが、ハロゲン化合物(a)/重合開始剤(b)のモル比が50～500の範囲となる量で用いるのが好ましい。該モル比が50未満では、ハロゲン化合物(a)への連鎖移動が不十分となり、得られるポリマーの末端ハロゲン官能基数が減少したり、500を超えると重合の進行が妨げられ重合率が低下する場合がある。

重合に際して該ハロゲン化合物(a)、重合性単量体(c)、重合開始剤(b)以外に必要なに応じて溶剤を添加することは自由である。ただし、連鎖移動定数の大きい、例えば連鎖移動定数が 1×10^{-4} 以上の溶剤を多量に用いるのは、得られるポリマーの末端ハロゲン官能基数が減少するので好ましくない。重合温度は任意に選べるが、

20～120℃が好ましく、20～80℃がさらに好ましい。そして、2分子停止が起こった際にも、不均化停止による重合体末端二重結合の生成を避け、再結合停止により末端ハロゲン官能基数を減少させることなく、ポリマーの両末端にハロゲン原子を効率よく導入するため、20～50℃が特に好ましい。

重合開始剤(b)の具体例としては、例えば2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、4,4'-アゾビス(4-シアノペンタン酸)、などのアゾ系開始剤；ラウロイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、イソブチリルパーオキサイド、第三ブチル過酸化ヒバロイル、ジ第三ブチルパーオキサイド、などの過酸化物系開始剤； Fe^{2+} /過酸化水素、過酸化水素/アスコルビン酸、過酸化ベンゾイル/ジメチルアニリンなどのレドックス系開始剤などが挙げられ、これらの1種または2種以上

の混合物で使用する事ができるが、重金を低温で行う方がより好ましいため、これらの開始剤の中でも2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、イソブチリルパーオキサイド、第三ブチル過酸化ヒパロイル、レドックス系開始剤などがより好ましい。

本発明の方法においては、ハロゲン末端テレケリックポリマーの末端ハロゲン原子を置換反応を利用して水酸基に交換する。置換反応の種類は特に限定されないが、反応効率やテレケリックポリマーの主鎖や側鎖の切断を起こしにくい点で次に挙げる4つの方法が有利である。

1. 加水分解反応
2. ジオール化合物との置換反応
3. 水酸基を有するアミン化合物との置換反応
4. 水酸基を有するカルボン酸塩化合物との置換反応

以下に上記の各置換反応について詳しく述べる。

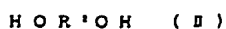
ハロゲン末端テレケリックポリマーの末端ハロゲン原子の加水分解に用いられる塩基性触媒(d)

ましくは1~10倍モル量、より好ましくは3~5倍モル量である。

また、ハロゲン末端テレケリックポリマーの末端ハロゲン原子の加水分解の際の溶媒には特に制限はないが、ハロゲン末端テレケリックポリマー、塩基性触媒(d)および水を反応中より均一に近い状態にできるものがよく、具体的にはアセトン、テトラヒドロフラン、ジオキサンなど極性の高いものが好ましい。ただし、アルコール類は競争的に置換反応を起こしエーテル結合を生成し末端官能基数を低下させる恐れがあるのであまり用いない方が好ましい。また、該加水分解反応に相同移動触媒などの添加物を用いるのは自由である。

ハロゲン末端テレケリックポリマーの末端ハロゲン原子の加水分解の際の温度は任意に選べるが、20℃~100℃が好ましく、20℃~60℃がさらに好ましい。

ハロゲン末端テレケリックポリマーの末端ハロゲン原子との置換反応に用いられる一般式(II)



は一般の有機ハロゲン化合物の加水分解に用いられる塩基性化合物であればかまわないが、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属を含有する化合物が好ましく、これらの1種または2種以上の混合物で使用する事ができる。

ハロゲン末端テレケリックポリマーの末端ハロゲン原子の加水分解の際の塩基性触媒(d)とハロゲン末端テレケリックポリマーの末端ハロゲン原子のモル比は、塩基性触媒(d)がハロゲン末端テレケリックポリマーの末端ハロゲン原子に対して等モル以上あればかまわないが、塩基性触媒(d)がハロゲン末端テレケリックポリマーの末端ハロゲン原子に対して少なすぎれば加水分解が定量的に進行しないし、逆に多すぎるとハロゲン末端テレケリックポリマーの末端ハロゲン原子以外に該ポリマーの側鎖まで加水分解してしまう恐れがでてくる。具体的には、ポリマー末端ハロゲン原子に対する塩基性触媒(d)の添加量は好

(式中、R²は置換基を有しても良いC₁~C₁₀の2価の炭化水素基である。)

および/または一般式(III)



(式中、R²はC₁~C₁₀の2価の炭化水素基であり、nは1~1000の整数である。)で表されるジオール化合物(I)としては、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 12-ドデカンジオール、1, 18-オクタデカンジオール、ビスフェノール、ビスフェノールの水合物およびジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ペンタエチレングリコールなどのポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどが挙げられ、これらの1種、または2種以上の混合物で使用する事ができる。

ハロゲン末端テレケリックポリマーの末端ハロゲン原子とジオール化合物との置換反応に用いられる塩基性触媒(c)は一般の有機ハロゲン化合物とアルコールの置換反応に用いられる塩基性化合物であればかまわないが、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属を含んでなる化合物が好ましく、これらの1種または2種以上の混合物で使うことができる。

ハロゲン末端テレケリックポリマーの末端ハロゲン原子とジオール化合物(i)の置換反応時のモル比は、ジオール化合物(i)がポリマー末端ハロゲン原子に対して等モル以上あればかまわないが、置換反応により生成したポリマー末端の水酸基がさらにポリマー末端ハロゲン原子と置換反応して起こる生成ポリマーの高分子量化を避けるためには、ジオール化合物(i)がポリマー末端ハロゲン原子に対して過剰に存在したほうが好ましい。具体的には、ポリマー末端ハロゲン原子

ゲン原子との置換反応に用いられる一般式(IV)、



(式中、 R^1 は水素または $C_1 \sim C_{10}$ のアルキル基、 R^2 は $C_1 \sim C_{10}$ の2価の炭化水素基である。)で表される水酸基含有アミン化合物(g)としては、エタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、N-ブチルエタノールアミン、3-ヒドロキシプロピルアミン、N-メチル-3-ヒドロキシプロピルアミン、4-ヒドロキシブチルアミン、N-メチル-4-ヒドロキシブチルアミン、6-ヒドロキシヘキシルアミン、N-メチル-6-ヒドロキシヘキシルアミン、8-ヒドロキシオクチルアミン、N-メチル-8-ヒドロキシオクチルアミン、12-ヒドロキシドデシルアミン、N-メチル-12-ヒドロキシドデシルアミン、18-ヒドロキシオクタデシルアミン、N-メチル-18-ヒドロキシオクタデシルアミンなどが挙げられ、これらの1種または2種以上の混合物で使うことができる。

水酸基含有アミン化合物(g)は1または2級

に対するジオール化合物(i)の添加量は好ましくは3倍モル量以上、より好ましくは10倍モル量以上である。

ハロゲン末端テレケリックポリマーの末端ハロゲン原子とジオール化合物(i)の置換反応時に用いられる溶剤には特に制限はないが、ハロゲン末端テレケリックポリマー、塩基性触媒(c)およびジオール化合物(i)を反応中、より均一に近い状態にできるものがよく、具体的にはアセトン、テトラヒドロフラン、ジオキサンなど極性の高いものが好ましい。ただし、アルコール類は競争的に置換反応を起こしエーテル結合を生成し末端官能基数を低下させる恐れがあるのであまり用いない方が好ましい。また、該置換反応に相間移動触媒などの添加剤を加えるのは自由である。

ハロゲン末端テレケリックポリマーの末端ハロゲン原子とジオール化合物(i)の置換反応時の温度は任意に選べるが、20℃～100℃が好ましく、20℃～60℃がさらに好ましい。

ハロゲン末端テレケリックポリマーの末端ハロ

アミン化合物であればかまわないが、置換反応により生成したポリマー末端のアミン基がさらにポリマー末端ハロゲン原子と置換反応して起こる生成ポリマーの高分子量化を避けるためには、水酸基含有アミン化合物(g)が2級アミン化合物である方が好ましい。

また、ハロゲン末端テレケリックポリマーの末端ハロゲン原子と水酸基含有アミン化合物(g)の置換反応時のモル比は、水酸基含有アミン化合物(g)がポリマー末端ハロゲン原子に対して等モル以上あればかまわないが、置換反応により生成したポリマー末端の水酸基がさらにポリマー末端ハロゲン原子と置換反応して起こる生成ポリマーの高分子量化を避けるためには、水酸基含有アミン化合物(g)がポリマー末端ハロゲン原子に対して過剰に存在したほうが好ましい。具体的には、ポリマー末端ハロゲン原子に対する水酸基含有アミン化合物(g)の添加量は好ましくは3倍モル量以上、より好ましくは10倍モル量以上である。

ハロゲン末端テレケリックポリマーの末端ハロゲン原子と水酸基含有アミン化合物 (g) の置換反応でこれらの他に溶媒、触媒および相同移動触媒などの添加剤を用いることは自由である。

ハロゲン末端テレケリックポリマーの末端ハロゲン原子と水酸基含有アミン化合物 (g) の置換反応の反応温度は任意に選ぶことができるが、好ましくは20℃～100℃、より好ましくは20℃～60℃である。

ハロゲン末端テレケリックポリマーの末端ハロゲン原子との置換反応に用いられる一般式 (V)



(式中、R*はC₁～C₁₈の2価の炭化水素基、Mはアルカリ金属である。) で表される水酸基含有カルボン酸塩化合物 (h) としては、ヒドロキシ酢酸、2-ヒドロキシプロピオン酸、3-ヒドロキシプロピオン酸、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、2-ヒドロキシイソ酪酸、2-ヒドロキシイソ酪酸、2-ヒドロキシオクタン酸、3-

ヒドロキシオクタン酸、2-ヒドロキシデカン酸、3-ヒドロキシデカン酸、2-ヒドロキシドデカン酸、3-ヒドロキシドデカン酸、2-ヒドロキシウンデカン酸、3-ヒドロキシウンデカン酸、2-ヒドロキシドデカン酸、3-ヒドロキシドデカン酸、2-ヒドロキシトリデカン酸、3-ヒドロキシトリデカン酸、2-ヒドロキシテトラデカン酸、3-ヒドロキシテトラデカン酸、2-ヒドロキシペンタデカン酸、3-ヒドロキシペンタデカン酸、2-ヒドロキシヘキサデカン酸、3-ヒドロキシヘキサデカン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、12-ヒドロキシオレイン酸などのナトリウムやカリウムなどのアルカリ金属塩などが挙げられ、これらの1種または2種以上の混合物で使用することができる。

ハロゲン末端テレケリックポリマーの末端ハロゲン原子と水酸基含有カルボン酸塩化合物 (h) の置換反応時のモル比は、水酸基含有カルボン酸塩化合物 (h) がポリマー末端ハロゲン原子に対して等モル以上あればかまわないが、好ましくは、

3倍モル量以上、より好ましくは5倍モル量以上がよい。ハロゲン末端テレケリックポリマーの末端ハロゲン原子と水酸基含有カルボン酸塩化合物 (h) の置換反応時に用いられる溶剤には特に制限はないが、ハロゲン末端テレケリックポリマーおよび水酸基含有カルボン酸塩化合物 (h) を反応中、より均一に近い状態にできるものがよく、具体的にはアセトン、テトラヒドロフラン、ジオキサンなど極性の高いものやこれらの高極性溶媒と水との混合溶剤などが好ましい。ただし、アルコール類は競争的に置換反応を起こしエーテル結合を生成し末端官能基数を低下させる恐れがあるのであまり用いない方が好ましい。また、該置換反応に触媒、相同移動触媒などの添加剤を用いるのは自由である。

ハロゲン末端テレケリックポリマーの末端ハロゲン原子と水酸基含有カルボン酸塩化合物 (h) の置換反応の反応温度は任意に選ぶことができるが、好ましくは20℃～100℃、より好ましくは20℃～60℃である。

テレケリックポリマーの末端官能基数は理想的には1分子中2.0個であるが、官能基数が2.0より少なくとも工業的有用性が失われるものではなく、1分子中の平均末端水酸基官能基数が1.8程度より大きければほぼ理想的なものと同等の物性を発揮することができる。また、平均末端水酸基官能基数が1.5以上であれば多くの工業分野で好ましく利用することができ、さらに、1.0より大きいものであればある程度テレケリックポリマーとしての特徴を発揮することができ、工業的価値がある。

本発明の水酸基末端テレケリックポリマーは、その末端水酸基の反応性を利用して、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、塗料、接着剤、シーリング材などの原料として各種用途に用いることができるほか、(メタ)アクリル酸(クロライド)や2-イソシアネートエチルメタクリレートなどと反応させ、触媒剤として有用な重合性不飽和基末端テレケリックポリマーなどに容易に変換することもでき、その応用範囲は極めて幅広いもので

ある。

(実施例)

以下に本発明の実施例を示すが、これらは例示の目的で挙げたもので本発明範囲を制限するものではない。また、以下において部、%はそれぞれ重量部、重量%を表す。

参考例1.

滴下ロート2個、脱はん機、窒素導入管、温度計および遠隔冷却器を備えたフラスコに、ジヨードメタン500部を仕込み、ゆるやかに窒素ガスを吹き込みながら43℃に加熱した。そこに、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)(V-70、和光純薬製、以下V-70と記す)2. 9部、ジオキサン200部からなる混合物およびアクリル酸ブチル246部を7時間かけて滴下した。滴下中は温度を41~45℃に保持し、さらに滴下終了後2時間同温度で脱はんを続け重合を終了させ、重合体

遠隔冷却器を取り付けたフラスコに重合体(1)51部とテトラヒドロフラン200部および35%水酸化ナトリウム水溶液6. 9部を仕込み、60℃で6時間、マグネチックスターラーで攪拌しながら反応させた。反応後、トルエンでポリマーを抽出し、1%硫酸水溶液で1回、その後イオン交換水で3回洗浄を行い、最後に減圧下、60℃で乾燥を行うことにより重合体(1')を得た。

該重合体(1')の性状は数平均分子量(Mn)5100(蒸気圧分子量測定装置(VPO)により測定)、元素分析によるよう素含有率0. 0%、末端OH官能基数(Fn(OH))2. 0というものであった。また、酸価の測定より重合体の側鎖の加水分解はほとんど起こっていないことが確認された。

実施例2~4.

実施例1において、加水分解に用いるハロゲン末端テレケリクポリマーの種類、量、塩基性触媒の種類、量、および反応温度を第3表に示した通りとする以外は実施例1と同様の操作を行い重

(1)の溶液を得た。この時の固形分濃度より計算した重合率は100%であった。続いて、この重合体(1)の溶液を5mmHgに減圧し45~50℃に加熱することにより残存ジオキサン、ジヨードメタンを留去し、さらにエタノール/水系で再沈過後、減圧下45℃で乾燥を行い得られた重合体(1)を精製した。精製後の重合体(1)の性状は、数平均分子量(Mn)5100(蒸気圧分子量測定装置(VPO)により測定)、元素分析によるよう素含有率4. 9%、末端よう素官能基数(Fn(I))2. 0というものであった。

参考例2~6.

参考例1において重合性単量体、連鎖移動剤(ハロゲン化合物)および重合開始剤の種類、量を第1表に示した通りとする以外は参考例1と同様にして重合体(2)~(6)を得た。該重合体(2)~(6)の性状は第2表に示したようなものであった。

実施例1.

重合体(2')~(4')を得た。該重合体(2')~(4')の性状は第4表に示したようなものであった。

実施例5.

遠隔冷却器を取り付けたフラスコに重合体(1)51部とエチレングリコール3. 7部、テトラヒドロフラン200部および35%水酸化ナトリウム水溶液3. 4部を仕込み、25℃で6時間、マグネチックスターラーで攪拌しながら反応させた。反応後、トルエンでポリマーを抽出し、1%硫酸水溶液で1回、その後イオン交換水で3回洗浄を行い、最後に減圧下、60℃で乾燥を行うことにより重合体(5')を得た。該重合体(5')の性状は数平均分子量(Mn)5100(蒸気圧分子量測定装置(VPO)により測定)、元素分析によるよう素含有率0. 0%、末端OH官能基数(Fn(OH))1. 9というものであった。

また、酸価の測定より重合体の側鎖の加水分解はほとんど起こっていないことが確認された。

実施例6. 7.

実施例5において置換反応に用いられるハロゲン末端テレケリックポリマーの種類、量、ジオール化合物の種類、量、塩基性触媒の種類、量および反応温度を第5表に示した通りとする以外は、実施例5と同様の操作を行い、重合体(6')、(7')を得た。該重合体(6')、(7')の性状は第6表に示したようなものであった。

実施例8.

還流冷却器を取り付けたフラスコに重合体(1) 51部とN-メチルエタノールアミン4.5部およびテトラヒドロフラン200部を仕込み、60℃で6時間、マグネチックスターラーで撹拌しながら反応させた。反応後、余分なN-メチルエタノールアミンおよびテトラヒドロフランをエバポレーションにより除去し、アセトン/水系で再沈澱を3度行い、最後に減圧下、60℃で乾燥を行うことにより重合体(8')を得た。該重合体(8')の性状は数平均分子量(Mn)5200(蒸気圧分子量測定装置(VPO)により測定)、元素分析によるよう素含有率0.0%、末端O

で3回洗浄を行い、最後に減圧下、60℃で乾燥を行うことにより重合体(11')を得た。該重合体(11')の性状は数平均分子量(Mn)5300(蒸気圧分子量測定装置(VPO)により測定)、元素分析によるよう素含有率0.3%、末端OH官能基数(Fn(OH))1.8というものであった。また、酸価の測定より重合体の側鎖の加水分解はほとんど起こっていないことが確認された。

実施例12、13.

実施例11において置換反応に用いられるハロゲン末端テレケリックポリマーの種類、量、水酸基含有カルボン酸塩化合物の種類、量および反応温度を第9表に示した通りとする以外は、実施例11と同様の操作を行い、重合体(12')、(13')を得た。該重合体(12')、(13')の性状は第10表に示したようなものであった。

実施例14、15.

実施例1において35%水酸化ナトリウム水溶

H官能基数(Fn(OH))1.9というものであった。また、酸価の測定より重合体の側鎖の加水分解はほとんど起こっていないことが確認された。

実施例9、10

実施例8において置換反応に用いられるハロゲン末端テレケリックポリマーの種類、量、水酸基含有アミン化合物の種類、量および反応温度を第7表に示した通りとする以外は、実施例8と同様の操作を行い、重合体(9')、(10')を得た。該重合体(9')、(10')の性状は第8表に示したようなものであった。

実施例11.

還流冷却器を取り付けたフラスコに重合体(1) 51部、テトラヒドロフラン200部とヒドロキシ酢酸ナトリウム9.8部、イオン交換水50部およびテトラn-ブチルアンモニウムブロマイド1.5部を仕込み、60℃で12時間、マグネチックスターラーで撹拌しながら反応させた。反応後、トルエンでポリマーを抽出し、イオン交換水

液の添加量を第11表に示した通りとする以外は実施例1と同様の操作を行い、重合体(14')、(15')を得た。該重合体(14')、(15')の性状は第11表に示したようなものであった。

実施例16.

実施例5においてエチレングリコールの添加量を1.4部とする以外は、実施例5と同様の操作を行い、重合体(16')を得た。該重合体(16')の性状は数平均分子量(Mn)7400(蒸気圧分子量測定装置(VPO)により測定)、元素分析によるよう素含有率0.9%、末端OH官能基数(Fn(OH))1.6というものであった。また、酸価の測定より重合体の側鎖の加水分解はほとんど起こっていないことが確認された。

実施例17.

実施例8においてN-メチルエタノールアミンの添加量を1.8部とする以外は、実施例8と同様の操作を行い、重合体(17')を得た。該

重合体(17')の性状は数平均分子量(M_n) 6200(蒸気圧分子量測定装置(VPO)により測定)、元素分析によるよう素含有率1.2%、末端OH官能基数($F_n(OH)$)1.5というものであった。また、数値の測定より重合体の側鎖の加水分解はほとんど起こっていないことが確認された。

実施例18.

実施例11においてヒドロキシ酢酸ナトリウムの添加量を3.9部とする以外は実施例11と同様の操作を行い重合体(18')を得た。該重合体(18')の性状は数平均分子量(M_n)5900(蒸気圧分子量測定装置(VPO)により測定)、元素分析によるよう素含有率1.7%、末端OH官能基数($F_n(OH)$)1.3というものであった。

比較参考例1.

参考例1においてアクリル酸ブチルの量を24部とし、ジヨードメタン500部の代わりにジクロロメタン15900部(重合性単量体/ジクロ

ロメタンのモル比は0.01)、V-70の量を144部(ジクロロメタン/V-70のモル比は400)、ジオキサンの量を300部とする以外は参考例1と同様の操作を行い比較参考用重合体(1)を得た。該比較参考用重合体(1)の性状は第12表に示した通りであった。

比較参考例2.

参考例1においてジヨードメタンの量を6200部(重合性単量体/ジヨードメタンのモル比は0.0083)、V-70の量を179部(ジヨードメタン/V-70のモル比は400)とする以外は参考例1と同様の操作を行い比較参考用重合体(2)を得た。該比較参考用重合体(2)の性状は第12表に示した通りであった。

比較例1.

実施例1において重合体(1)51部の代わりに比較参考用重合体(1)1130部を用い、テトラヒドロフランの量を2000部とする以外は実施例1と同様の操作を行い比較重合体(1')を得た。該比較重合体(1')の性状は数平均分子量(M_n)118000(標準ポリスチレンによる検量線を用いたGPCにより測定)、元素分析によるよう素含有率0.00%、末端OH官

能基数($F_n(OH)$)0.5というものであった。比較参考例2.

参考例1においてジヨードメタン500部の代わりに1,12-ジブロモドデカン58400部(重合性単量体/1,12-ジブロモドデカンのモル比は0.01)、V-70の量を144部(1,12-ジブロモドデカン/V-70のモル比は400)、ジオキサンの量を300部とする以外は参考例1と同様の操作を行い比較参考用重合体(2)を得た。該比較参考用重合体(2)の性状は第12表に示した通りであった。

比較参考例3.

参考例1においてジヨードメタンの量を34.3部(重合性単量体/ジヨードメタンのモル比は15)とし、初期、後にジオキサン500部を加

えた以外は参考例1と同様の操作を行い比較参考用重合体(3)を得た。該比較参考用重合体(3)の性状は第12表に示した通りであった。

比較例2.

実施例5において重合体(1)51部の代わりに比較参考用重合体(2)1020部を用い、テトラヒドロフランの量を2000部とする以外は実施例5と同様の操作を行い比較重合体(2')を得た。該比較重合体(2')の性状は数平均分子量(M_n)110000(標準ポリスチレンによる検量線を用いたGPCにより測定)、元素分析によるよう素含有率0.00%、末端OH官能基数($F_n(OH)$)0.5というものであった。

比較例3.

実施例8において重合体(1)51部の代わりに比較参考用重合体(3)970部を用い、テトラヒドロフランの量を1000部とする以外は実施例8と同様の操作を行い比較重合体(3')を得た。該比較重合体(3')の性状は数平均分子量(M_n)100000(標準ポリスチレンに

による検量線を用いたGPCにより測定)、元素分析によるよう素含有率0.00%、末端OH官能基数(Fn(OH))0.6というものであった。比較例4。

実施例11において重合体(1)51部の代わりに比較参考用重合体(3)970部を用い、テトラヒドロフランの量を1000部、テトラノブチルアンモニウムブロマイドの量を15部とする以外は実施例11と同様の操作を行い比較重合体(4')を得た。該比較重合体(4')の性状は数平均分子量(Mn)103000(標準ポリスチレンによる検量線を用いたGPCにより測定)、元素分析によるよう素含有率0.02%、末端OH官能基数(Fn(OH))0.5というものであった。

(発明の効果)

本発明は、それ自身ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂など各種樹脂、塗料、接着剤、シーリング材などの原料として有用であり、またアクリロイル基、メタクリロイル基など重合性不飽和末

端を有する炭素利用テレケリックポリマーの樹脂体としても利用でき、応用範囲が非常に広く、工業的に極めて有用な水酸基末端テレケリックポリマーを容易にかつ安価に製造できる方法である。

本発明を用いることにより、これまで困難であったアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類などの極性重合性単量体も含めた幅広い重合性単量体から工業的に有利なラジカル重合を用いて容易かつ安価に末端水酸基テレケリックポリマーを製造することができるようになった。

第1表

参考例	重合性単量体	連鎖移動剤 (ハロゲン化合物)		重合開始剤		
		重量部	重量部		重量部	
2	スチレン	187	ジプロモメタン	313	第三ブチル過酸化 ビバロイル	3.1
3	アクリル酸 2-エチル ヘキシル スチレン	241 59	1,2-ジ ヨードエタ ン	250	〃	〃
4	メタクリル 酸メチル スチレン アクリロニ トリル	94 99 10	ジプロモメ タン	650	第三ブチル過酸化 ビバロイ ル	3.3
5	メタクリル 酸メチル フェニルマ レイミド	95 151	ジヨードメ タン	500	〃	〃

第2表

重合体	重合率 (%)	数平均分子量 (VPOによ り測定)	ハロゲン含有率 (wt%)	末端ハロゲン官能基数 (原子/ポリマー1分 子)
(2)	98	61000*	0.24	1.8
(3)	98	9900	2.4	1.9
(4)	97	32000*	0.48	1.9
(5)	98	5600	4.4	1.9

* 標準ポリスチレンによる検量線を用いたGPCにより測定。

第3表

重合体	ハロゲン系末端テレ クリックポリマー	塩基性触媒		反応温度 (℃)	
		重量部	重量部		
[2']	重合体(2)	61	35%水酸化カリウム水溶液	1.6	25
[3']	重合体(3)	99	10%炭酸水素ナトリウム水溶液	84	60
[4']	重合体(4)	320	35%水酸化ナトリウム水溶液	6.9	40
[5']	重合体(5)	56	10%炭酸カリウム水溶液	83	60

第4表

重合体	数平均分子量 (VPOにより測定)	ハロゲン含有率 (wt%)	末端水酸基官能基数 (モル/ポリマー 1モル) **
[2']	61000 *	0.0	1.8
[3']	9900	0.1	1.8
[4']	32000 *	0.0	1.9
[5']	5600	0.1	1.9

* 標準ポリスチレンによる検量線を用いたGPCにより測定。

** アセチル化法(JIS K 1557に準拠)により求めた各重合体の水酸基濃度とVPO(GPC)より求めた各重合体の数平均分子量より算出した。

第7表

重合体	ハロゲン末端テレ ケリックポリマー	水酸基含有アミン 化合物		反応温度 (℃)	
		重量部	重量部		
[9']	重合体(4)	160	エタノールアミン	6.1	60
[10']	重合体(5)	56	3-tert-ブチルアミン	30	25

第8表

重合体	数平均分子量 (VPOにより測定)	ハロゲン含有率 (wt%)	末端水酸基官能基数 (モル/ポリマー 1モル) **
[9']	32000 *	0.0	1.9
[10']	5800	0.0	1.9

* 標準ポリスチレンによる検量線を用いたGPCにより測定。

** アセチル化法(JIS K 1557に準拠)により求めた各重合体の水酸基濃度とVPO(GPC)より求めた各重合体の数平均分子量より算出した。

第5表

重合体	ハロゲン系テレ クリックポリマー	ジオール化合物		塩基性触媒		反応温度 (℃)	
		重量部	重量部	重量部	重量部		
[6']	重合体 (2)	61	ポリエチン ジオール	12	35%水 酸化ナ トリウム 水溶液	2.3	60
[7']	重合体 (3)	99	1,4-ブタ ジオール	9	35%水 酸化ナ トリウム 水溶液	9.6	25

* PEG600(平均分子量600、水酸基価187、三洋化成工業(株)製)

第6表

重合体	数平均分子量 (VPOにより測定)	ハロゲン含有率 (wt%)	末端水酸基官能基数 (モル/ポリマー 1モル) **
[6']	64000 *	0.0	1.8
[7']	10000	0.0	1.9

* 標準ポリスチレンによる検量線を用いたGPCにより測定。

** アセチル化法(JIS K 1557に準拠)により求めた各重合体の水酸基濃度とVPO(GPC)より求めた各重合体の数平均分子量より算出した。

第9表

重合体	ハロゲン末端テレ クリックポリマー	水酸基含有カルボン 酸塩化合物		反応温度 (℃)	
		重量部	重量部		
[12']	重合体(3)	99	2-tert-ブチル酸ナトリウム	14	60
[13']	重合体(5)	56	2-tert-ブチル酸ナトリウム	18	60

第10表

重合体	数平均分子量 (VPOにより測定)	ハロゲン含有率 (wt%)	末端水酸基官能基数 (モル/ポリマー 1モル) *
[12']	10000	0.2	1.7
[13']	6200	0.3	1.8

* アセチル化法(JIS K 1557に準拠)により求めた各重合体の水酸基濃度とVPO(GPC)より求めた各重合体の数平均分子量より算出した。

第 1 1 表

重合体	35℃水酸化 ナトリウム 添加量 (部)	数平均分子量 (VPOによ り測定)	ハロゲン 含有率 (wt%)	末端水酸基 官能基数 (mol/gポリ マー) *	備 考
[14']	2.3	5500	1.2	1.5	
[15']	34	5100	0.0	2.0	樹脂の加水分解がかなり認められた。

- * アセチル化法 (JIS K 1557に準拠) により求めた各重合体の水酸基濃度とVPO (GPC) より求めた各重合体の数平均分子量より算出した。

第 1 2 表

比較用 重合体	重合率 (%)	数平均分子量 (VPOに より測定)	ハロゲン 含有率 (wt%)	末端ハロゲン 官能基数 (原子/ポリ マー1分子)	備 考
(1)	97	113000 *	0.02	0.6	ハロゲン化合物としてジクロロメタン使用
(2)	98	102000 *	0.05	0.7	ハロゲン化合物として1,12-ジプロモドカン使用
(3)	99	97000 *	0.09	0.7	重合性単量体/ジヨードメタンのモル比が1.5
(4)	33	690	36.8	2.0	重合性単量体/ジヨードメタンのモル比が0.0083

- * 標準ポリスチレンによる検量線を用いたGPCにより測定。

P C T

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 R 4 3 9 . M S の書類記号 - 1 5 9	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。		
国際出願番号 PCT/J P 0 0 / 0 2 1 5 8	国際出願日 (日.月.年) 0 3 . 0 4 . 0 0	優先日 (日.月.年) 0 2 . 0 4 . 9 9	
出願人 (氏名又は名称) 鐘淵化学工業株式会社			

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 2 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は

☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 _____ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C08F8/00, 8/26, 8/42

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C08F8/00, 8/26, 8/42

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US, 4808664, A (Dow Corning Corporation), Feb. 28, 1989 (28.02.89), 特許請求の範囲 & EP, 320259, A1 & JP, 1-197509, A	24-25
A	US, 5807937, A (Carnegie Mellon University), Sep. 15, 1998 (15.09.98), 特許請求の範囲 & EP, 861271, A1 & JP, 2000-500516, A	1-26

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21.07.00

国際調査報告の発送日

01.08.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 邦彦

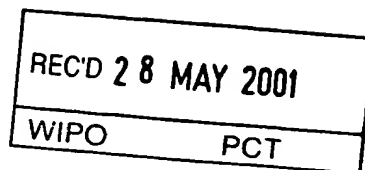
4 J

8215

電話番号 03-3581-1101 内線 6827

P C T

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)
〔PCT36条及びPCT規則70〕

ST

出願人又は代理人 の書類記号 R 4 3 9 . M S - 1 5 9	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知（様式PCT/ IPEA/416）を参照すること。	
国際出願番号 PCT/J P 0 0 / 0 2 1 5 8	国際出願日 (日.月.年) 0 3 . 0 4 . 0 0	優先日 (日.月.年) 0 2 . 0 4 . 9 9
国際特許分類 (IPC) I n t . C l ' C 0 8 F 8 / 0 0 , 8 / 2 6 , 8 / 4 2		
出願人 (氏名又は名称) 鐘淵化学工業株式会社		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条（PCT36条）の規定に従い送付する。
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。
- ☐ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)
この附属書類は、全部で ページである。

3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。
- I ☒ 国際予備審査報告の基礎
- II ☐ 優先権
- III ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
- IV ☐ 発明の単一性の欠如
- V ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
- VI ☐ ある種の引用文献
- VII ☐ 国際出願の不備
- VIII ☐ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 1 1 . 0 9 . 0 0	国際予備審査報告を作成した日 0 9 . 0 5 . 0 1	
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 佐藤 邦彦 電話番号 03-3581-1101 内線 6827	4 J 8 2 1 5

I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に
 応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。
 PCT規則70.16, 70.17)

☒ 出願時の国際出願書類

- ☐ 明細書 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
 明細書 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 明細書 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 請求の範囲 第 _____ 項、 出願時に提出されたもの
 請求の範囲 第 _____ 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの
 請求の範囲 第 _____ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 請求の範囲 第 _____ 項、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 図面 第 _____ ページ/図、 出願時に提出されたもの
 図面 第 _____ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 図面 第 _____ ページ/図、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 _____ ページ
☐ 請求の範囲 第 _____ 項
☐ 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条（PCT35条(2)）に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性 (N)	請求の範囲	1-23, 26	有
	請求の範囲	24, 25	無
進歩性 (IS)	請求の範囲	1-23, 26	有
	請求の範囲	24, 25	無
産業上の利用可能性 (IA)	請求の範囲	1-26	有
	請求の範囲		無

2. 文献及び説明 (PCT規則70.7)

刊行物1: US, 4808664, A (Dow Corning Corporation), Feb. 28, 1989 (28.02.89), 特許請求の範囲
& EP, 320259, A1
& JP, 1-197509, A, 特許請求の範囲

刊行物1には、末端にオルガノシロキシ基を末端基とするポリイソブチレンが記載されており、これは、本願請求項6に記載されている方法で製造されたものと、重合体自体としては差異はないから、本願請求項24に記載されている重合体と同一である。

また、刊行物1には、末端にオルガノシロキシ基を末端基とするポリイソブチレンの硬化性組成物が記載されており、これは、本願請求項25に記載されている硬化性組成物と同一である。

57
Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference R439.MS-159	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP00/02158	International filing date (day/month/year) 03 April 2000 (03.04.00)	Priority date (day/month/year) 02 April 1999 (02.04.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08F 8/00, 8/26, 8/42		
Applicant KANEKA CORPORATION		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>3</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of _____ sheets.</p>
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>

Date of submission of the demand 11 September 2000 (11.09.00)	Date of completion of this report 09 May 2001 (09.05.2001)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/02158

I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application:*

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the claims:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the drawings:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP 00/02158

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1-23, 26	YES
	Claims	24, 25	NO
Inventive step (IS)	Claims	1-23, 26	YES
	Claims	24, 25	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-26	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

Document 1: US, 4808664, A (Dow Corning Corporation), 28 February 1989 (28.02.89); claims & EP, 320259, A1 & JP, 1-197509, A; claims

Document 1 discloses polyisobutylene terminating in an organosiloxane terminal group, which, as a polymer, is indistinguishable from a product of the process described in Claim 6 of the present application and therefore equivalent to a polymer described in Claim 24 of the present application.

Document 1 also discloses a curable composition of polyisobutylene terminating in an organosiloxane terminal group, and this is equivalent to a curable composition described in Claim 25 of the present application.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/02158

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08F8/00, 8/26, 8/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08F8/00, 8/26, 8/42

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US, 4808664, A (Dow Corning Corporation), 28 February, 1989 (28.02.89), Claims & EP, 320259, A1 & JP, 1-197509, A	24-25
A	US, 5807937, A (Carnegie Mellon University), 15 September, 1998 (15.09.98), Claims & EP, 861271, A1 & JP, 2000-500516, A	1-26

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
21 July, 2000 (21.07.00)Date of mailing of the international search report
01 August, 2000 (01.08.00)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/02158

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08F8/00, 8/26, 8/42

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08F8/00, 8/26, 8/42

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US, 4808664, A (Dow Corning Corporation), Feb. 28, 1989 (28.02.89), 特許請求の範囲 & EP, 320259, A1 & JP, 1-197509, A	24-25
A	US, 5807937, A (Carnegie Mellon University), Sep. 15, 1998 (15.09.98), 特許請求の範囲 & EP, 861271, A1 & JP, 2000-500516, A	1-26

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21.07.00

国際調査報告の発送日

01.08.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 邦彦

4J 8215

印

電話番号 03-3581-1101 内線 6827

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

YASUTOMI, Yasuo
Chuo Building
4-20, Nishinakajima 5-chome
Yodogawa-ku
Osaka-shi, Osaka 532-0011
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 13 November 2000 (13.11.00)	
Applicant's or agent's file reference R439.MS-159	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/JP00/02158	International filing date (day/month/year) 03 April 2000 (03.04.00)

1. The following indications appeared on record concerning:			
<input type="checkbox"/> the applicant	<input type="checkbox"/> the inventor	<input checked="" type="checkbox"/> the agent	<input type="checkbox"/> the common representative
Name and Address 1) YASUTOMI, Yasuo 2) FURUTANI, Shinya 3) MURAKAMI, Kanako Recruit Shin Osaka Bldg. 4f 14-22, Nishinakajima 5-chome Yodogawa-ku Osaka-shi, Osaka 532-0011 Japan		State of Nationality	State of Residence
		Telephone No. 06-6300-3556	
		Facsimile No. 06-6300-3557	
		Teleprinter No.	
2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:			
<input type="checkbox"/> the person	<input type="checkbox"/> the name	<input checked="" type="checkbox"/> the address	<input type="checkbox"/> the nationality <input type="checkbox"/> the residence
Name and Address 1) YASUTOMI, Yasuo 2) FURUTANI, Shinya 3) MURAKAMI, Kanako Chuo Building 4-20, Nishinakajima 5-chome Yodogawa-ku Osaka-shi, Osaka 532-0011 Japan		State of Nationality	State of Residence
		Telephone No. 06-6300-3556	
		Facsimile No. 06-6300-3557	
		Teleprinter No.	
3. Further observations, if necessary:			
4. A copy of this notification has been sent to:			
<input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office	<input type="checkbox"/> the designated Offices concerned		
<input type="checkbox"/> the International Searching Authority	<input checked="" type="checkbox"/> the elected Offices concerned		
<input checked="" type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority	<input type="checkbox"/> other:		

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Shinji IGARASHI Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark
Office
Box PCT
Washington, D.C.20231
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing: 12 October 2000 (12.10.00)	
International application No.: PCT/JP00/02158	Applicant's or agent's file reference: R439.MS-159
International filing date: 03 April 2000 (03.04.00)	Priority date: 02 April 1999 (02.04.99)
Applicant: NAKAGAWA, Yoshiki et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International preliminary Examining Authority on:
11 September 2000 (11.09.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was

☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

<p>The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland</p> <p>Facsimile No.: (41-22) 740.14.35</p>	<p>Authorized officer:</p> <p>J. Zahra</p> <p>Telephone No.: (41-22) 338.83.38</p>
--	--